ANNALEN
DER
PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. u. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

BAND 66.

DER GANZEN REIHE 371. BAND.

KURATORIUM:

M. PLANCK, G. QUINCKE, W. C. RÖNTGEN,
E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.

MIT DREI FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1921.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

S
6.H.

OBERLIN
COLLEGE
LIBRARY

Canon 7d.
9.E.8.
485-

WITHDRAWN
from
COLLEGE

Inhalt.

Vierte Folge. Band 66.

Siebzehntes Heft.

Seite

1. Eberhard Buchwald. Die Austrittswahrscheinlichkeit kolloidaler Teilchen und verwandte Begriffe 1
2. F. Harms. Gekoppelte Schwingungssysteme mit Selbsterregung 25
3. Erich Rumpf. Über die Ionisation in der Geißlerentladung . 50
4. Satyendra Ray. Über zwei Schwierigkeiten bei der Erklärung der Photophorese als Radiometerwirkung 71
5. G. Borelius. Einfluß von Inhomogenität auf die Messung der thermoelektrischen Effekte 73

Ausgegeben am 27. Oktober 1921.

Achtzehntes Heft.

1. Albert Wigand. Die elektrische Leitfähigkeit in der freien Atmosphäre, nach Messungen bei Hochfahrten im Freiballon . 81
2. B. Wwedensky. Über die magnetische Viskosität in sehr dünnen Eisendrähten und ihre Abhängigkeit von der Magnetisierung und der Temperatur 110
3. W. Arkadiew. Erklärungen zu der Arbeit von R. Gans „Die Permeabilität des Nickels für kurze Hertzsche Wellen und die Messungen von Arkadiew“ 130
4. Benno Kurze. Einiges zur Theorie der Elektrizitätsleitung in Flammengasen. (Gekürzte Leipziger Dissertation.) 133
5. Richard Gans. Magnetisierung durch Rotation. Bemerkung zur Antikritik von Karl F. Herzfeld 155

Ausgegeben am 22. November 1921.

Neunzehntes Heft.

Seite

1. A. Byk. Das Theorem der übereinstimmenden Zustände und die Quantentheorie der Gase und Flüssigkeiten 157
2. R. Minkowski. Untersuchungen über die magnetische Drehung der Polarisationsebene in nichtleuchtendem Na-Dampf. (Hierzu Taf. I.) 206
3. Stjepan Mohorovičić. Die Rotverschiebung der Spektrallinien vom Standpunkt der Newtonschen Physik 227

Ausgegeben am 6. Dezember 1921.

Zwanzigstes Heft.

1. W. Wien. Über Messungen der Leuchtdauer der Atome und die Dämpfung der Spektrallinien. II 229
2. Gustav Mie. Über die Abklingung der Lichtemission eines Atoms 237
3. E. Everling und A. Wigand. Spannungsgefälle und vertikaler Leitungsstrom in der freien Atmosphäre, nach Messungen bei Hochfahrten im Freiballon 261
4. M. v. Laue. Erwiderung auf Hrn. Lenards Vorbemerkungen zur Soldnerschen Arbeit von 1801 283
5. R. Götze. Liniengruppen und innere Quanten 285

Ausgegeben am 20. Dezember 1921.

Einundzwanzigstes Heft.

1. E. v. Angerer und R. Ladenburg. Experimentelle Beiträge zur Ausbreitung des Schalles in der freien Atmosphäre. (Hierzu Tafel II u. III) 293
2. O. Lehmann. Die Struktur tropfbar-flüssiger Mischkristalle 323
3. E. Grüneisen und E. Merkel. Schallgeschwindigkeit in Luft und Wasserstoff von 0° C. und 1 Atm. 344
4. Max Planck. Absolute Entropie und chemische Konstante 365

Ausgegeben am 10. Januar 1922.

Zweiundzwanzigstes Heft.

1. C. Ramsauer und F. Wolf. Leuchtdauer der Spektrallinien im erlöschenden Bogen 373
2. Richard Gans. Das elektrische Molekularfeld 396

Seite

3. G. Athanasiadis. Neue Methode zur Messung der Magnetisierungskoeffizienten der Flüssigkeiten 415
4. Richard Gans. Bemerkung zu meiner Arbeit: „Das Verhalten Hertzscher Gitter“ 427
5. Richard Gans. Bemerkungen zu der Arbeit „Die Permeabilität des Nickels für schnelle elektrische Schwingungen“ von Richard Gans und Ramón G. Loyarte und die Priorität Arkadiews 429
6. Erich Marx. Bemerkung zu der Arbeit von B. Kurze: „Einiges zur Theorie der Elektrizitätsleitung in Flammengasen“ 436

Ausgegeben am 7. Februar 1922.

Dreiundzwanzigstes Heft.

1. Gregor Wentzel. Funkenlinien im Röntgenspektrum . . 437
2. Felix Kämpf. Beitrag zur Kenntnis der Elektrizitätsleitung in festen, elektronisch schlecht leitenden Körpern. Versuche am Quecksilberjodid 463
3. Übernahme von photometrischen Registrierungen durch das Physikalische Institut der Universität Hamburg 497

Ausgegeben am 24. Februar 1922.

Vierundzwanzigstes Heft.

1. Richard Weichmann. Ein Bandenabsorptionsspektrum des Wassers bei Wellenlängen von mehreren Dezimetern 501
2. Carl Ramsauer. Über den Wirkungsquerschnitt der Gasmoleküle gegenüber langsamen Elektronen. I. Fortsetzung . 546

Namenregister zum Jahrgang 1921 559

Ausgegeben am 22. März 1922.

Nachweis zu den Figurentafeln

Tafel I. R. Minkowski.
„ II. } E. v. Angerer
„ III. } u. R. Ladenburg.

1921. № 17.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 66.

1. *Die Austrittswahrscheinlichkeit kolloidaler Teilchen und verwandte Begriffe;*

von Eberhard Buchwald.

Einleitung.

1. Das Erscheinungsgebiet der Konzentrationsschwankungen stellt uns im wesentlichen vor zwei Probleme: das der Schwankungsgröße und das der Schwankungsgeschwindigkeit. Das erste ist verhältnismäßig einfach zu behandeln und seit langem erledigt; das zweite, weit schwierigere, gelöst zu haben ist eine der letzten Leistungen Smoluchowskis gewesen. Hier spielt der neue Begriff der *Wahrscheinlichkeitsnachwirkung* — die man auch *Wahrscheinlichkeitskoppelung* nennen könnte — eine überragende Rolle: zählt man in gleichen Zeitabständen τ die Teilchen, die sich in einem abgegrenzten Volumen v einer kolloidalen Lösung befinden, so folgt bei genügend großem τ aus elementaren Betrachtungen die Beziehung

$$\overline{\Delta^2} = 2\nu, \tag{1}$$

wo Δ die Differenz aufeinander folgender Teilchenzahlen, ν die mittlere Teilchenzahl und die Überstreichung Mittelwertsbildung bedeutet. Wählt man aber τ klein genug, so besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit, daß ein einmal mitgezähltes Teilchen sich auch bei der nächsten Beobachtung noch innerhalb v befinde, [und diese Wahrscheinlichkeitskoppelung zwischen den einzelnen Zahlenwerten wirkt dahin, daß die Δ im Mittel kleiner werden als im unabhängigen Falle. Auf der rechten Seite von (1) tritt ein echter Bruch P als Faktor hinzu:

$$\overline{\Delta^2} = 2\nu P \tag{2}$$

und P erweist sich nach der Theorie als *die Wahrscheinlichkeit, daß ein anfänglich irgendwo in v befindliches Teilchen nach der Zeit τ nicht mehr darin sei.*

Die Smoluchowskische Theorie ist an Kolloiden, wenn man von einer älteren Arbeit Svedbergs absieht, die nicht ad hoc angestellt ist und sich für den vorliegenden Zweck z. T. wenig eignet, nur in zwei Mitteilungen Westgrens[1]) geprüft worden. Die beiden Mitteilungen unterscheiden sich durch die Form von v. Wir interessieren uns für die zweite Arbeit, wo v ein flacher Kreiszylinder ist, dessen Grundflächen durch Glasplatten gebildet werden, während die Mantelfläche, durch die allein der Teilchenverkehr mit der übrigen Flüssigkeit stattfindet, optisch durch eine kreisförmige Blende im Okular festgelegt ist. Das Prüfverfahren ist in beiden Arbeiten gleich: Δ und ν in (2) werden durch vielhundertmalige Zählung der Teilchen in v ermittelt, und für P wird ein von Smoluchowski errechneter Ausdruck herangezogen[2]), der im Falle des zylindrischen Volumens die Form hat:

$$P = e^{-2\alpha}\{J_0(2i\alpha) - iJ_1(2i\alpha)\}. \tag{3}$$

Hierin ist

$$\alpha = \frac{a^2}{4Dt}, \tag{4}$$

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r} \tag{5}$$

(J_0 und J_1 Besselsche Funktionen in der üblichen Bezeichnung, a Radius der Grundflächen des Zylinders, D Diffusionskonstante, t Zeit, R Gaskonstante, T absolute Temperatur, N Loschmidtsche Zahl pro Mol, η Koeffizient der inneren Reibung des Dispersionsmittels, r Teilchenradius). Da alle Größen bekannt oder meßbar sind, ist eine Prüfung der Beziehung (2) möglich. Nach Westgrens Darstellung wird (2) bestätigt.

§ 1. Die Außenwahrscheinlichkeit P.

2. Den Ausgangspunkt des Folgenden bildet das Bestreben, die Smoluchowskische Theorie in Gestalt der Beziehung (2) noch auf eine zweite Weise mit der Erfahrung zu vergleichen:

---

1) A. Westgren, Arkiv f. Mat. Svensk. Vet. Ak. 11. Nr. 14. 1916 und 13. Nr. 14. 1918.

2) M. v. Smoluchowski, Physikal. Zeitschr. 17. S. 557. 1916. Gleichung (17).

nämlich *auf die ursprüngliche Bedeutung von P zurückzugehen* und dem statistisch gefundenen $\overline{\Delta^2}/2v$ ein gleichfalls statistisch gewonnenes P gegenüberzustellen, das man findet, indem man häufig beobachtet, ob ein bei $t = 0$ in v befindliches Teilchen sich zur Zeit t außerhalb befindet, und den Bruchteil aller untersuchten Teilchen feststellt, der bei t nicht mehr darin ist. Dieser Bruchteil, eine Funktion von t, ist das gesuchte P.

P wird gelegentlich als Diffusionsfaktor bezeichnet. Wir vermeiden diesen etwas farblosen Ausdruck und nennen P auch nicht *Austritts*wahrscheinlichkeit, um nicht die Vorstellung zu erwecken, daß es sich um die Wahrscheinlichkeit handele, bis zur Zeit t ausgetreten zu sein. Vielmehr darf das Teilchen bis t beliebig häufig die Grenzfläche durchschritten haben; es kommt nur darauf an, ob es bei t außen ist. Daher werde P die *Außen*wahrscheinlichkeit genannt.

3. Beobachtet wurde an einem Ultramikroskop mit Kardioidkondensator[1]) (Objektiv C, Okular: Kompensationsokular 18) ein in einer Quarzkammer[2]) befindliches Selenhydrosol, das nach der Vorschrift hergestellt war[3]): 100 ccm einer $1 \cdot 10^{-3}$ Mol pro Liter selenige Säure enthaltenden Lösung wird mit 1 ccm 50proz. Hydrazinhydrat versetzt, etwa eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt und mit reinstem Wasser geeignet verdünnt. Die annähernde Gleichförmigkeit dieses Sols kann nach der Westgrenschen Dissertation[4]) und seiner Untersuchung über die Gleichförmigkeit von Goldhydrosolen[5]) als sichergestellt angesehen werden. Als die v umgrenzende „Blende" im Okular — eine Blende, die die Teilchenverfolgung innerhalb und außerhalb von v ermöglichen muß — diente ein Tuschefleck auf einem Deckglase, den man nach einigem Probieren genügend kreisrund herausbekommt. Sein Durchmesser betrug $5{,}39 \cdot 10^{-2}$ cm, was im Objekt einem Radius des v von

$$a = 1{,}08 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$$

entspricht.

---

1) H. Siedentopf, Verh. d. D. Phys. Ges. 12. S. 6. 1910.
2) H. Siedentopf, a. a. O. S. 18.
3) A. Gutbier, Zeitschr. f. anorg. Chem. 32. S. 106. 1902.
4) A. Westgren, Diss. Upsala 1915; vgl. auch Westgren, Zeitschr. f. phys. Chem. 89. S. 63. 1915, bes. S. 68.
5) A. Westgren, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. 94. S. 193. 1916.

4. Nach dem Schlage eines Metronoms werden in gleichen Zeitabständen τ (1 bis $1^1/_2$ Sekunde) einerseits die Teilchen in v gezählt und aus der Zahlenreihe der Ausdruck $\overline{\Delta^2}/2\,v$ gebildet, und zwar (unter vielleicht allzu ausgiebiger Verwertung der Reihe, vgl. Nr. 6) für die Zeiten τ, 2τ ... Andererseits werden durch die Verfolgung von einigen hundert Einzelteilchen Aufzeichnungen[1]) von folgendem Typus gewonnen:

1τ	2τ	3τ	4τ	5τ	6τ	7τ	8τ	9τ	10τ
+	+	+	0	+	0	+	0	0	0

+ = innerhalb von v,
0 = außerhalb von v.

Eine besondere Vorsichtsmaßregel muß getroffen werden, damit man unter den Teilchen, die man bei $t = 0$ in v vorfindet, *ohne Willkür* nach reinem Zufall das zu verfolgende auswähle. Zu diesem Zwecke wurde vor jeder Teilchenverfolgung blindlings auf ein mit vielen gleichen Kreisen bedecktes Papier getippt und dasjenige Teilchen gewählt, das bei $t = 0$ dem getroffenen Punkt am nächsten war.

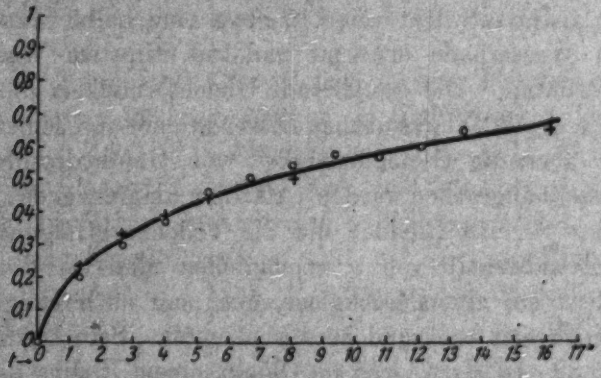


Fig. 1.

5. Tab. 1 faßt eine Beobachtungsreihe von 600 Teilchen zusammen. Von ihnen waren (Reihe 2) im Zeitpunkt $1\tau = 1{,}34''$ 118 nicht in v, im Zeitpunkt 2τ 179 usw., so daß sich für P (Reihe 3) die Werte $\frac{118}{600} = 0{,}197$, $\frac{179}{600} = 0{,}298$ usw. ergeben.

1) Für bereitwillige Unterstützung bei sämtlichen Beobachtungsreihen bin ich Hrn. stud. Quarder zu Dank verpflichtet.

Die Kreise der Fig. 1 geben graphisch die gefundenen P-Werte. Aus 6000 anscheinend ganz zusammenhanglosen Einzeldaten solch glatte Gesetzmäßigkeit herausspringen zu sehen bildet den Hauptreiz statistischer Messungen.

Tabelle 1.

$\tau = 1{,}34''$

t	Anzahl außerhalb	P	α	αt
$1\,\tau = 1{,}34''$	118	0,197	8,07	10,8
$2\,\tau = 2{,}68''$	179	0,298	3,44	9,2
$3\,\tau = 4{,}02''$	223	0,372	2,15	8,6
$4\,\tau = 5{,}36''$	271	0,452	1,41	7,6
$5\,\tau = 6{,}70''$	297	0,495	1,14	7,6
$6\,\tau = 8{,}04''$	320	0,533	0,96	7,7
$7\,\tau = 9{,}38''$	342	0,570	0,81	7,6
$8\,\tau = 10{,}72''$	344	0,573	0,80	8,6
$9\,\tau = 12{,}06''$	365	0,608	0,68	8,2
$10\,\tau = 13{,}40''$	388	0,645	0 57	7,6

Reihe 4 der Tab. 1 gibt das nach Gleichung (1) zu P gehörige α, zu entnehmen aus einer von Westgren[1]) berechneten Tabelle oder aus den Jahnke-Emde-Tafeln S. 130 ff. Reihe 5 enthält αt, das nach Gleichung (3) konstant gleich $a^2/4D$ sein soll. Diese Konstanz ist von 3τ ab mit aller wünschenswerten Genauigkeit erfüllt; daß der Wert bei 2τ etwas zu hoch ist, ist eine Eigentümlichkeit gerade dieser Versuchsreihe. Dagegen ergibt sich der Wert bei 1τ fast durchweg zu hoch, d. h. P wird hier zu klein gefunden (vgl. Fig. 1). Das dürfte darauf zu schieben sein, daß man bei

1) A. Westgren, a. a. O. (II. Mitteilung) S. 4/5.

der Auswahl des zu verfolgenden Teilchens doch nicht ganz wahllos verfährt, sondern unbewußt das bequemer liegende, vom Rande weiter entfernte aussucht. Immerhin würde ein Mehr von nur 3 Proz. der Gesamtzahl, bei 1τ außerhalb gezählt, genügen, um den αt-Wert auch für 1τ auf den für die übrigen Zeiten geltenden Mittelwert

(6) $$\alpha t = 8{,}1$$

herunterzudrücken.

Mit diesem bei sämtlichen Beobachtungsreihen annähernd wiedergefundenen Werte ist die ausgezogene Kurve in Fig. 1 nach Gleichung (3) gezeichnet, und er ist allem folgenden zugrunde gelegt. Aus ihm ergibt sich mit $a = 1{,}08 \cdot 10^{-3}$ (Nr. 3)

$$D = 3{,}60 \cdot 10^{-8}$$

und aus Gleichung (5) mit

$$T = 294^{0},$$
$$R = 8{,}315 \cdot 10^{7}, \quad ^{1})$$
$$N = 6{,}064 \cdot 10^{23}, \quad ^{1})$$
$$\eta = 0{,}00980 \quad ^{2})$$

der Teilchenradius zu

$$r = 60{,}6\ \mu\mu$$

oder, wenn man den hemmenden Einfluß der Grundflächen von v berücksichtigt, der bei deren geringer Entfernung $2L = 2{,}12\ \mu$ merklich ins Gewicht fällt, und nach der von Westgren[3]) korrigierten Formel

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r\left\{1 + \frac{9r}{16(L-r)} \ln \frac{L}{r}\right\}}$$

rechnet, zu

$$r = 55{,}4\ \mu\mu.$$

6. Die zu Tab. 1 gehörige Teilchenzählung, bestehend aus 1200 Ziffern

2011122301111111222122101...,

---

1) R. Ladenburg, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektron. 17. S. 93. 1920.
2) R. Hosking, Phil. Mag. 18. S. 260. 1909; Landolt-Börnstein, 4. Aufl. S. 77.
3) A. Westgren, a. a. O. (II. Mitteilung) S. 7.

ist durch Tab. 2 wiedergegeben, deren erste Reihe die entscheidende Kombination $\overline{\Delta^2}/2\nu$ angibt, worin $\nu = 1{,}324$ war. Diese Werte sind als Kreuze in Fig. 1 eingezeichnet und *passen sich der P-Kurve so gut an, daß man von einer Bestätigung der Smoluchowskischen Beziehung (2) sprechen kann,* ebensogut wie bei Westgren.

Tabelle 2.

$\tau = 1{,}34''$.

t	$\overline{\Delta^2}/2\nu$	α	αt
$1\tau = 1{,}34''$	0,236	5,59	7,5
$2\tau = 2{,}68''$	0,331	2,75	7,4
$3\tau = 4{,}02''$	0,390	1,96	7,9
$4\tau = 5{,}36''$	0,445	1,46	7,8
$6\tau = 8{,}04''$	0,500	1,11	8,9
$12\tau = 16{,}08''$	0,654	0,55	8,8

Doch besteht ein Bedenken: bestimmen wir nach Gleichung (3), in der wir nunmehr P mit unserm $\overline{\Delta^2}/2\nu$ identifizieren, zu den Werten der Reihe 1 (Tab. 2) die α- und die αt-Werte, so ergeben sich die Reihen 2 und 3. αt wird zwar in genügender Übereinstimmung mit Tab. 1 im Mittel zu 8,0 gefunden; die αt-Werte zeigen aber einen Gang, der in dieser Beobachtungsreihe verhältnismäßig wenig ausgesprochen, in den meisten andern aber wiederzufinden ist, bald nach oben, bald nach unten gehend.

Ziehen wir zum Vergleich die vier Westgrenschen Beobachtungsreihen heran, die ihm zur Bestätigung der Smoluchowskischen Theorie dienen[1]), so bietet sich das Bild der Tab. 3.

1) A. Westgren, a. a. O. (II. Mitteilung) S. 11ff.

Tabelle 3.

αt (Westgren).

t	1. Reihe	2. Reihe	3. Reihe	4. Reihe
1τ	1,16	3,62	9,96	14,6
2τ	1,36	4,48	9,55	14,5
3τ	1,31	5,60	8,73	16,7
4τ	1,25	5,65	8,82	15,7
5τ	—	6,88	8,30	17.6
7τ	0,90	—	—	—
10τ	0 [1])	—	—	—
berechn. $= \frac{a^2}{4D}$	1,24	4,86	8,27	19,5

Für die Zeitpunkte 1τ, 2τ... (wobei τ von Reihe zu Reihe verschieden ist: 1. Reihe $\tau = 0{,}95''$; 2. Reihe $\tau = 0{,}947''$; 3. Reihe $\tau = 1{,}50''$; 4. Reihe $\tau = 1{,}579''$) sind die aus Westgrens Messungen folgenden αt-Werte zusammengestellt; hinzugefügt ist der sich aus $\alpha t = \frac{a^2}{4D}$ ergebende Wert. Der Gang des αt ist in der 1. und 2. Beobachtungsreihe auffallend und auch in der 3. und 4. noch sehr merkbar. Der theoretisch geforderte Wert wird in der 1. und 2. Reihe bei mittleren Zeiten, in der 3. bei großen Zeiten, in der 4. überhaupt nicht erreicht.[2])

Dieser bemerkenswerten Tatsache wird bei Westgren nicht Erwähnung getan. Von ihr Rechenschaft zu geben dürfte unmöglich sein ohne eingehende Kritik der Art und Weise, wie das Beobachtungsmaterial bei Westgren und bei uns in Tab. 2 verwertet wird und wie weit es zulässig ist, es so zu verwerten.[3]) Darf man z. B. das zu 12τ gehörige $\overline{\Delta^2}$

1) Hierbei ist das Westgrensche $\overline{\Delta^2}/2r$ gleich 1 angenommen. Tatsächlich liegt es sogar etwas über 1.

2) Bei den Beobachtungen am eindimensionalen Falle (Westgren a. a. O., I. Mitteilung) ergibt sich der αt entsprechende Ausdruck merklich konstanter.

3) Bemerkungen hierüber verdanke ich Hrn. E. Schrödinger.

durch Zusammenfassung der 1., 13., 25., 37., der 2., 14., 26., 38., der 3., 15., 27. Ablesung berechnen, da doch die Ziffern dieser verschiedenen Teilreihen miteinander gekoppelt sind und man korrekterweise dem $\overline{\Delta^2}$ für 1τ, das aus 1200 um 1τ abstehenden Werten gewonnen ist, ein $\overline{\Delta^2}$ für 12τ gegenüberstellen müßte, das man aus 1200 um 12τ abstehenden Ablesungen gefunden hat? Können nicht bei dieser Verwertung individuelle Eigentümlichkeiten der Reihe, etwa Gruppen von außergewöhnlich verschiedenen oder benachbarten Ziffern, dahin wirken, daß ein systematischer Gang in $\overline{\Delta^2}$ und damit in αt vorgetäuscht wird? Denn man kann ebensowohl Eigenheiten ausfindig machen, die, einer Beobachtungsreihe aufgeprägt, bei unserer Rechenmethode mit wachsendem Zeitabstand steigenden Einfluß auf $\overline{\Delta^2}$ gewinnen wie umgekehrt. Der Weg, diese Probleme zu behandeln, erscheint vorgeschrieben, soll aber an dieser Stelle nicht verfolgt werden.[1])

§ 2. Die Austrittswahrscheinlichkeit P_2.

7. Vielmehr mögen die Überlegungen des § 1 in der Richtung ausgebaut werden, daß wir der *Außen*wahrscheinlichkeit P eine *Austritts*wahrscheinlichkeit P_2 gegenüberstellen, die wir definieren als *die Wahrscheinlichkeit für ein irgendwo in v befindliches Teilchen, innerhalb der Zeit t auszutreten.* Dabei darf das Teilchen nicht wie bei P das Volumen beliebig verlassen und betreten, sondert scheidet mit dem Augenblicke des ersten Austritts aus der Betrachtung aus.

8. Der theoretische Ausdruck für P_2, der an die Stelle der Beziehung (3) tritt, ist wie dieser aus den Gedankengängen der Diffusionstheorie zu entwickeln. Diffusionstheoretisch gesprochen läßt sich nämlich P auffassen als der „Bruchteil einer anfänglich den Raum v gleichmäßig erfüllenden Substanz, welcher in der Zeit t über dessen Grenzen hinausdiffundieren würde, falls der äußere Raum anfangs von jener Substanz völlig leer wäre".[2]) Bei P_2 dagegen haben wir eine v anfänglich gleich-

1) U. a. hierzu wird die demnächst erscheinende physikalische Doktorarbeit von Hrn. Dr. med. Silberberg Material beibringen.

2) M. v. Smoluchowski, Physikal. Zeitschr. 17. S. 563. 1916.

mäßig erfüllende Substanz anzunehmen und dem Verschwinden der Teilchen beim Austritt dadurch Rechenschaft zu tragen, daß wir an der Mantelfläche für alle Zeiten die Teilchendichte $\varrho = 0$ vorschreiben. Fügen wir hinzu, daß ϱ für $r = 0$ (r Radiusvektor) endlich bleiben muß, so ist das Problem festgelegt und nach der Fourierschen Methode[1]) zu lösen.

Hiernach setzen wir als Lösung der Diffusionsgleichung

$$\varrho = \sum_{n}^{1..\infty} A_n e^{-D\lambda_n^2 t} J_0(\lambda_n r) \tag{7}$$

und bestimmen die Konstanten λ_n aus der Rand-, die Konstanten A_n aus der Anfangsbedingung. Die Randbedingung verlangt die $\lambda_n a$ (a Volumradius) gleich den Wurzeln z_n der Besselschen Differentialgleichung 0ter Ordnung; die A_n findet man, indem man die für $t = 0$ geltende Gleichung

$$\varrho_0 = \sum_{n}^{1..\infty} A_n J_0(\lambda_n r) \tag{8}$$

(ϱ_0 konstante Anfangsdichte) mit $r J_0(\lambda_n r)$ erweitert und von 0 bis a integriert. Unter Zuhilfenahme bekannter Beziehungen ergibt sich

$$A_n = \frac{2\varrho_0}{z_n J_1(z_n)} \tag{9}$$

(J_1 Besselsche Funktion 1. Ordnung) und damit

$$\varrho = \varrho_0 \cdot 2 \sum_{n}^{1..\infty} \frac{1}{z_n J_1(z_n)} e^{-\frac{Dz_n^2 t}{a^2}} J_0\left(\frac{z_n}{a} r\right). \tag{10}$$

Hieraus findet man als mittlere Dichte $\bar{\varrho}$ zur Zeit t

$$\bar{\varrho} = \frac{2\pi \int_0^a \varrho r\, dr}{a^2 \pi} = 4\varrho_0 \sum_{n}^{1..\infty} \frac{1}{z_n^2} e^{-\frac{Dz_n^2 t}{a^2}}. \tag{11}$$

$\bar{\varrho}/\varrho_0$ ist als *Bleibewahrscheinlichkeit* Q_2 aufzufassen, d. i. als Wahrscheinlichkeit für ein anfangs irgendwo in v befind-

1) M. Fourier, Analyt. Theorie der Wärme, deutsch von B. Weinstein, 6. Kapitel.

liches Teilchen, bis t das Volumen *nicht* verlassen zu haben. Das gesuchte P_2 ist gleich $1 - Q_2$:

$$P_2 = 1 - 4 \sum_{n}^{1..\infty} \frac{1}{\varkappa_n^2} e^{-\frac{D \varkappa_n^2 t}{a^2}}. \tag{12}$$

Die Wahrscheinlichkeit, *zwischen* t und $t + dt$ auszutreten, folgt hieraus durch Differentiation nach t:

$$dP_2 = dt \cdot \frac{4D}{a^2} \sum_{n}^{1..\infty} e^{-\frac{D \varkappa_n^2 t}{a^2}}. \tag{13}$$

9. Hinzugefügt seien die nach der gleichen Methode für den eindimensionalen Fall berechneten analog gebauten Ausdrücke (die zwischen den Deckgläsern eingeschlossene Flüssigkeit ist dabei optisch durch eine *spalt*förmige Blende im Okular begrenzt)

$$\varrho = \varrho_0 \frac{4}{\pi} \sum_{n}^{1..\infty} \frac{1}{2n-1} e^{-\frac{D[(2n-1)\pi]^2 t}{a^2}} \sin \frac{(2n-1)\pi x}{a} \tag{10'}$$

und

$$P_2 = 1 - 8 \sum_{n}^{1..\infty} \frac{1}{[(2n-1\ \pi]^2} e^{-\frac{D[(2n-1)\pi]^2 t}{a^2}} \tag{12'}$$

} Spalt

(a Schichtbreite) und die gelegentlich von Smoluchowski[1]) für den Fall der Kugel erwähnten

$$\varrho = \varrho_0 \frac{2a}{\pi r} \sum_{n}^{1..\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} e^{-\frac{D n^2 \pi^2 t}{a^2}} \sin \frac{n \pi r}{a} \tag{10''}$$

und

$$P_2 = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n}^{1..\infty} \frac{1}{n^2} e^{-\frac{D n^2 \pi^2 t}{a^2}} \tag{12''}$$

} Kugel

(a Kugelradius).

---

1) M. v. Smoluchowski, Wiener Ber. 124 (IIa) S. 339. 1915. Gl. (39) und (40).

Ferner sei für die drei Fälle die *wahrscheinliche Aufenthaltsdauer oder Austrittserwartungszeit* T_2 nach

$$T_2 = \int_0^\infty \frac{\bar{\varrho}}{\varrho_0}\, dt$$

berechnet[1]):

(14) Zylinder: $$T_2 = \frac{4a^2}{D} \sum_n^{1..\infty} \left(\frac{1}{z_n}\right)^4,$$

(14') Spalt: $$T_2 = \frac{8a^2}{D} \sum_n^{1..\infty} \left(\frac{1}{(2n-1)\pi}\right)^4,$$

(14'') Kugel: $$T_2 = \frac{6a^2}{D} \sum_n^{1..\infty} \left(\frac{1}{n\pi}\right)^4.$$

Schließlich sei der Zusammenhang zwischen P_2 und

(15) $$\gamma = \frac{Dt}{a^2}$$

tabellarisch festgelegt (Tab. 4).

Tabelle 4.

γ	P_2	γ	P_2	γ	P_2
0,01	0,215	0,10	0,606	0,40	0,982
0,02	0,299	0,12	0,652	0,45	0,949
0,03	0,360	0,14	0,691	0,50	0,061
0,04	0,411	0,16	0,725	0,55	0,971
0,05	0,453	0,18	0,755	0,60	0,979
0,06	0,491	0,20	0,782	0,65	0,984
0,07	0,523	0,25	0,838	0,70	0,988
0,08	0,553	0,30	0,878	0,75	0,991
0,09	0,581	0,35	0,909	0,80	0,993

Der Forderung eines konstanten αt im Falle des P ist jetzt die Forderung eines konstanten γ/t an die Seite zu stellen.

---

1) Der Wert für die Kugel schon bei Smoluchowski a. a. O. Gl. (42).

10. Die experimentelle Prüfung der abgeleiteten Beziehungen wird mit der Stoppuhr in der Weise durchgeführt, daß bei $t = 0$ eins der in v befindlichen Teilchen nach Zufall ausgewählt (vgl. Nr. 4) und der Zeitpunkt seines ersten Austritts gestoppt wird. Diese Beobachtung wird häufig wiederholt, und von jeder gefundenen Zahl werden 0,2″ als persönliche Gleichung abgezogen. Dann wird eine Beobachtungsreihe

Tabelle 5.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
t	Ausgetret. während $t \dots t+1$	dP_2 exper.	dP_2 theoret.	Ausgetreten bis t	P_2 exper.	P_2 theoret.	P_2 exper. korr.	$\frac{1}{t}$ exper.
0″	216	0,309	0,364	0	0	0	0	—
1″	96	0,137	0,133	216	0,309	0,364	0,364	0,022
2″	77	0,110	0,091	312	0,446	0,497	0,490	0,024
3″	54	0,077	0,071	389	0,556	0,588	0,591	0,027
4″	45	0,064	0,057	443	0,633	0,659	0,668	0,028
5″	38	0,054	0,047	488	0,697	0,716	0,721	0,029
6″	24	0,034	0,039	526	0,751	0,763	0,771	0,029
7″	32	0,046	0,033	550	0,786	0,802	0,803	0,029
8″	20	0,029	0,027	582	0,831	0,835	0,844	0,030
9″	13	0,019	0,022	602	0,860	0,862	0,870	0,031
10″	20	0,029	0,019	615	0,879	0,884	0,887	0,031
11″	15	0,021	0,016	635	0,907	0,903	0,913	0,031
12″	10	0,014	0,013	650	0,929	0,919	0,933	0,033
13″	1	0,001	0,011	660	0,943	0,932	0,946	0,033
14″	7	0,010	0,009	661	0,944	0,943	0,947	0,031
15″	5	0,007	0,007	668	0,954	0,952	0,956	0,031
16″	2	0,003	0,007	673	0,961	0,959	0,963	0,031
17″	6	0,009	0,006	675	0,964	0,966	0,966	0,030
18″	2	0,003	0,005	681	0,973	0,972	0,974	0,031
19″	4	0,006	0,004	683	0,976	0,977	0,977	0,031
20″	—	—	—	687	0,981	0,981	0,983	0,031

nach dem Schema der Tab. 5 verwertet. Hier ist für die Zeiten $t = 0″, 1″, \dots 19″$ in Spalte 2 angegeben, wie viele unter 700 Teilchen zwischen $t \dots t + dt$ ausgetreten sind, und Division durch 700 führt zu den dP_2-Werten der Spalte 3. Diese dP_2-Werte sind in der unteren Hälfte der Fig. 2 (Ordinatenbezifferung am rechten Rande) eingezeichnet.

Theoretisch ergeben sich aus Gleichung (12) (Gleichung (13) ist wegen des großen Wertes $dt = 1$ zur Berechnung nicht geeignet) mit dem aus Nr. 5 bekannten Werte $\frac{a^2}{4D} = 8{,}1$ die

dP_2-Werte der Spalte 4 oder die ausgezogene untere Kurve in Fig. 2. Die Übereinstimmung ist befriedigend; nur der erste Punkt liegt merklich zu tief: die Zahl der zwischen $t = 0$ und $t = 1$ Ausgetretenen ist zu klein gefunden — derselbe Mangel der Beobachtung wie in Nr. 5 und in derselben Weise zu begründen.

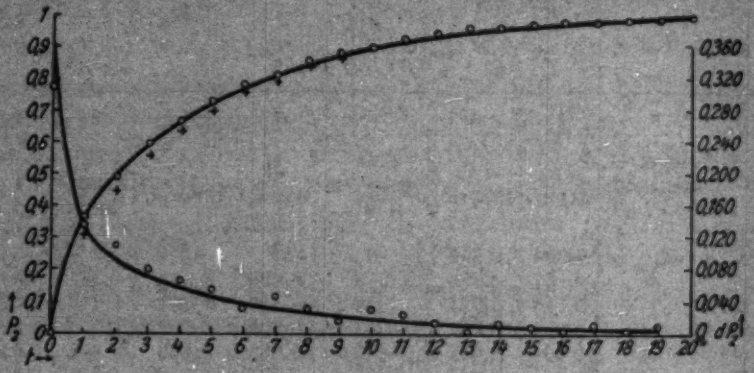


Fig. 2.

11. In der dP_2-Darstellung bewirkt dieser Fehler im ersten Zeitintervalle nur das Herausfallen *eines* Punktes. Er macht sich aber, wenn auch mit abnehmendem Einfluß, für den ganzen Kurvenverlauf bemerkbar, wenn wir zu P_2 selbst übergehen (Spalte 6). Hier sind die P_2-Werte verzeichnet, die aus Spalte 5 (Anzahl der *bis* t ausgetretenen) folgen; in Spalte 7 finden sich die aus Gleichung (12) berechneten theoretischen Werte. Graphisch ist in Fig. 2 die Spalte 6 durch die Kreuze [1]), Spalte 7 durch die ausgezogene obere Kurve wiedergegeben. In der Tat werden auf Grund des ersten auch die übrigen experimentellen Punkte zu tief gefunden.

Jedoch läßt sich zeigen, daß eine Korrektur am ersten Beobachtungspunkt Experiment und Theorie zur Deckung bringt. Nimmt man nämlich an, man hätte in der ersten Sekunde statt $dP_2 = 0{,}309$ das theoretisch geforderte 0,364 beobachtet, so entspräche das 255 ausgetretenen Teilchen statt 216. Wir

1) Die Kreuze sind nur für kleine Zeiten gezeichnet; für die größeren fallen sie praktisch mit den gleich zu besprechenden Kreisen zusammen.

schreiben diese Anzahl dem ersten Intervall zu und haben, da dann auf alle übrigen statt 484 nur 445 Teilchen kommen, für jedes Intervall die Zahl der ausgetretenen mit $\frac{445}{484}$ zu multiplizieren, um dieselben relativen Zahlen zu behalten, wie sie der Versuch gibt. Hierdurch wird einerseits die dP_2-Kurve durch ein wenn auch unbedeutendes Herunterrücken aller Punkte verbessert; andererseits erscheint die so korrigierte experimentelle P_2-Kurve (Spalte 8 der Tab. 5, Kreise an der oberen Kurve Fig. 2) jetzt im besten Einklange mit der Theorie.

Als Kriterium für die Übereinstimmung von Versuch und Rechnung ist auch die Konstanz der experimentellen γ/t-Werte anzusehen (vgl. Nr. 9). Bestimmt man mit Hilfe von Tab. 4 zu dem experimentellen P_2 die zugehörigen γ/t, so findet man die Zahlen Spalte 9. Wie vorauszusehen, macht sich die Fehlbeobachtung im ersten Zeitintervall hier dadurch bemerkbar, daß die γ/t allmählich zu einem konstanten Werte von rund 0,031 ansteigen, den sie in der neunten Sekunde erreichen. Geht man jedoch von den korrigierten P_2-Werten aus, so ist die Konstanz des γ/t von vornherein gewahrt. Denn an Stelle der ersten acht Werte treten die folgenden:

0,031; 0,030; 0,031; 0,031; 0,032; 0,032; 0,031; 0,032.

Dieser γ/t-Wert verträgt sich bestens mit dem $\alpha t = 8{,}1$ der Gleichung (6). Denn hiernach muß sein

$$\frac{\gamma}{t} = \frac{D}{a^2} = \frac{1}{4\alpha t} = \frac{1}{32{,}4} = 0{,}031\,.$$

Für die *wahrscheinliche Aufenthaltsdauer* berechnen wir nach Gleichung (14)

(16') $$T_{2\,\text{theoret.}} = 3{,}81''\,,$$

während die 700 Teilchenbeobachtungen Tab. 5

(16) $$T_{2\,\text{exper.}} = 4{,}33''$$

ergeben. An anderen Tagen wurden Zahlen gefunden, die dem theoretischen Werte näher lagen. In unserem Fall ist der Unterschied wieder durch die zu geringe Zahl von Teilchen kurzer Aufenthaltszeit (0 bis 1 Sekunde) bedingt.

§ 3. Die Austrittswahrscheinlichkeit P_1.

12. Man unterscheidet seit Smoluchowski zwischen der *durchschnittlichen* (T_1) und der *wahrscheinlichen Erwartungszeit* (T_2) eines statistischen Ereignisses. Denkt man sich auf der Zeitachse die Zeitpunkte markiert, in denen das Ereignis eintritt, so ist T_1 der Mittelwert der Zeitstrecken zwischen dem Zeitpunkt eines Ereignisses und dem Zeitpunkte des nächsten Ereignisses, während, um T_2 zu finden, der Mittelwert der Zeiten zwischen *jedem* Punkte der Zeitachse und dem des nächsten Ereignisses zu bilden ist. Sind die Ereignisse nach dem Zufall verteilt, so ist $T_1 = T_2$: es dauert z. B. beim Würfelspiel im Mittel ebensolange bis zur nächsten Sechs, gleichgültig ob ich alle *Sechsen* (T_1) oder alle *Würfe* (T_2) zum Ausgangspunkt der zu mittelnden Zeitstrecken nehme. Anders wenn zwischen den Ereignissen eine Wahrscheinlichkeitsnachwirkung besteht, wie etwa — um ein Beispiel von Smoluchowski[1]) zu nennen — zwischen den Durchstoßungen einer in einem Gase gedachten Kugeloberfläche durch ein und dasselbe Gasteilchen. Ist keine Durchstoßung da, so ist im Mittel auch verhältnismäßig lange keine zu erwarten. Ist das Teilchen aber gerade durch die Oberfläche gegangen, so geht es infolge seiner Zickzackbahn vermutlich in rascher Folge noch mehrere Male durch die Oberfläche. In solchen Fällen können T_1 und T_2 von ganz verschiedener Größenordnung sein.

Ein Beispiel aus dem täglichen Leben wäre die Verteilung der Zeitpunkte, in denen ein Mensch die Bahnhofsperre durchschreitet: lockere Schwarmbildung vor Abgang, dichte nach Ankunft eines Zuges. Vom Zeitlichen aufs Räumliche übergehend, könnte man in einem gaserfüllten Raume zwischen dem durchschnittlichen und dem wahrscheinlichen Abstand bis zur nächsten Molekel unterscheiden. Unter normalen Verhältnissen wären beide gleich, bei der Clusterbildung in der Nähe des kritischen Punktes nicht mehr.

Wir sind in der Lage, beide Begriffe einander rechnerisch und experimentell gegenüberzustellen, wenn wir dem § 2, der

---

1) M. v. Smoluchowski, Wiener Ber. 124 (IIa). S. 339, 359 ff. 1915.

sich auf eine beliebige Anfangslage des Teilchens bezog, also hinsichtlich des Austrittsereignisses die *wahrscheinliche* Erwartungszeit T_2 lieferte (daher bei uns der Index 2 *vor* dem Index 1), Betrachtungen über die *durchschnittliche* Erwartungszeit T_1 hinzufügen, d. i. über die Zeit, die im Mittel von einem Eintritt in das Volumen v bis zum nächsten Austritt verstreicht. Dazu haben wir von der *Austrittswahrscheinlichkeit* P_1 auszugehen als der *Wahrscheinlichkeit für ein die Mantelfläche des Volumens durchstoßendes Teilchen, innerhalb der nächsten t Sekunden die Mantelfläche wieder zu durchstoßen.*

13. Anfangslage des Teilchens auf der Mantellinie bedeutet im Sinne der Diffusionstheorie: die Mantellinie ist die Ausgangsstelle der diffundierenden Substanz. Ausscheiden des Teilchens beim nächsten Durchstoßen der Mantellinie aber bedeutet als Bedingung für die Mantellinie $\varrho = 0$. Beiden Bedingungen zugleich ist nicht zu genügen; denn dann müßte jedes Teilchen beim Auftreten augenblicklich verschwinden, und es käme überhaupt keine Diffusion zustande. Auch ist man, um die Versuche darzustellen, genötigt eine empirische „physiologische“ Konstante einzuführen, da man ein Teilchen nur dann als durch die Randlinie eingetreten wertet, wenn es bereits eine gewisse Entfernung δ in das Volumen hinein zurückgelegt hat. Danach ist als Anfangslage der diffundierenden Teilchen eine Kreislinie vom Radius

$$\Delta = a - \delta$$

anzusehen.[1]) Die in Nr. 3 gegebenen Daten lassen erwarten, daß Δ von der Größenordnung $\frac{9}{10}$ des Volumradius a sein muß.

Es liegt also das Problem vor, eine Lösung der ebenen Diffusionsgleichung mit der Anfangsbedingung

$$\varrho = \varrho' \quad \text{für} \quad \Delta \ldots \Delta + dr$$

und den Randbedingungen

$$\varrho = 0 \qquad \text{für} \quad r = a,$$
$$\varrho \text{ endlich} \quad \text{für} \quad r = 0$$

1) Vgl. hierzu eine gleichzeitig in der Physikal. Zeitschr. erscheinende Arbeit.

zu finden. Die Rechnung gestaltet sich folgendermaßen. Wir setzen die Lösung (7) an, finden die $\lambda_n a$ wieder als Wurzeln z_n der Besselschen Differentialgleichung 0ter Ordnung und für die A_n

$$A_n = \frac{\int_0^a \varrho' r J_0(\lambda_n r)\, dr}{\int_0^a r J_0^2(\lambda_n r)\, dr}.$$

Das im Nenner stehende Integral ist bekannt gleich

$$\frac{a^2}{2} J_1^2(\lambda_n a);$$

das im Zähler stehende reduziert sich, wenn wir die Dichte ϱ_0 einführen, die bei anfänglicher *Gleich*verteilung der vorhandenen Gesamtmasse herrschen würde, auf

$$\varrho_0 \frac{a^2}{2} J_0(\lambda_n \Delta).$$

Damit wird

$$\varrho = \varrho_0 \sum_n^{1..\infty} \frac{J_0\left(z_n \frac{\Delta}{a}\right)}{J_1^2(z_n)} e^{-\frac{D z_n^2 t}{a^2}} J_0\left(z_n \frac{r}{a}\right), \tag{17}$$

also die mittlere Dichte $\bar{\varrho}$ zur Zeit t:

$$\bar{\varrho} = \frac{2\pi \int_0^a \varrho r\, dr}{a^2 \pi} = 2\varrho_0 \sum_n^{1..\infty} \frac{J_0\left(z_n \frac{\Delta}{a}\right)}{z_n J_1(z_n)} e^{-\frac{D z_n^2 t}{a^2}}.$$

Wie in Nr. 8 ist $1 - \frac{\bar{\varrho}}{\varrho_0}$ als die gesuchte *Austrittswahrscheinlichkeit* P_1 aufzufassen:

$$P_1 = 1 - 2 \sum_n^{1..\infty} \frac{J_0\left(z_n \frac{\Delta}{a}\right)}{z_n J_1(z_n)} e^{-\frac{D z_n^2 t}{a^2}} \tag{18}$$

und für die *durchschnittliche Aufenthaltsdauer oder Austrittserwartungszeit* T_1 ergibt sich

$$T_1 = \int_0^\infty \frac{\bar{\varrho}}{\varrho_0} dt = \frac{2a^2}{D} \sum_n^{1..\infty} \frac{J_0\left(z_n \frac{\Delta}{a}\right)}{z_n^3 J_1(z_n)}. \tag{19}$$

14. Bei den Versuchen wird mit der Stoppuhr die Zeit des Eintritts und des nächsten Austritts bestimmt, von der gefundenen Zeitdifferenz aber im Gegensatz zu Nr. 10 keine persönliche Gleichung abgezogen. Tab. 6 gibt eine Beobachtungsreihe von 800 Teilchen. Die Anzahl der bis t (Spalte 1) ausgetretenen Teilchen ist in Spalte 2 angegeben; durch Division mit 800 folgen die experimentellen P_1-Werte der Spalte 3, in Fig. 3 durch Kreise dargestellt. Die beste Übereinstimmung mit der Theorie ergibt sich, wenn man in Gleichung (18)

$$\frac{\Delta}{a} = 0{,}86$$

setzt, eine empirische Konstante von der vermuteten Größenordnung, auf deren Zahlenwert kein sonderliches Gewicht zu

Tabelle 6.

t	Ausgetret. bis t	P_1 exper.	P_1 theoret.	t	Ausgetret. bis t	P_1 exper.	P_1 theoret.
1″	458	0,573	0,619	10″	761	0,951	0,950
2″	577	0,721	0,749	11″	765	0,956	0,958
3″	635	0,794	0,810	12″	773	0,966	0,965
4″	664	0,830	0,849	13″	777	0,971	0,970
5″	692	0,865	0,876	14″	782	0,978	0,975
6″	715	0,894	0,897	15″	783	0,979	0,979
7″	731	0,914	0,915	16″	788	0,985	0,982
8″	740	0,925	0,929	17″	790	0,987	0,985
9″	749	0,036	0,940	18″	793	0,991	0,988

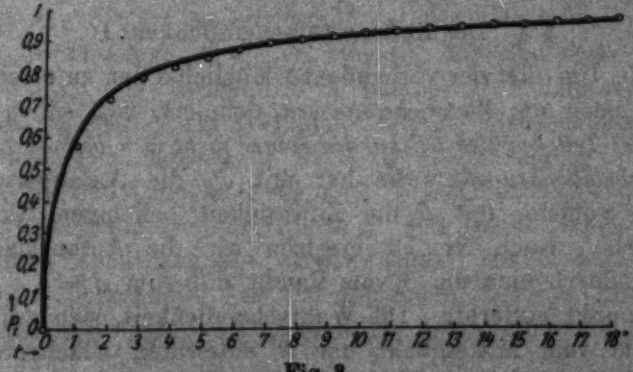


Fig. 3.

legen ist. Hieraus folgen die Werte $P_{1\,\text{theoret.}}$ der Tab. 6, Spalte 4, und der Kurvenzug in Fig. 3. Wieder liegen die beobachteten Punkte anfänglich etwas zu tief, doch genügt es

wieder, wie man sich leicht überzeugt, den Fehler im 1″-Werte nach dem in Nr. 11 vorgeschlagenen Verfahren auszumerzen, um auch die ersten fünf Punkte auf die Kurve zu verlegen. Von $t = 6''$ ab ist ohnedies die Übereinstimmung erstaunlich.

Für die *durchschnittliche Aufenthaltsdauer* liefert die Beobachtungsreihe

$$T_{1\,\text{exper.}} = 2{,}27''. \tag{20}$$

Nach Fig. 3 ist vorauszusehen, daß der theoretische Wert nur wenig kleiner ist. Er folgt aus Gleichung (19) zu

$$\left\{\begin{aligned} T_{1\,\text{theoret.}} &= 64{,}8\,(0{,}02559 + 0{,}00447 + 0{,}00156 + \ldots) \\ &= 2{,}11''. \end{aligned}\right. \tag{20'}$$

Wichtig ist der Vergleich des experimentellen T_1 (Gleichung (20)) mit dem experimentellen T_2 der Gleichung (16). Im Versuch dürfte damit zum ersten Male der Unterschied beider Begriffe zahlenmäßig dargelegt sein. Die Werte unterscheiden sich rund um den Faktor 2. Eine für diesen Zweck geschicktere Wahl der Volumgröße und des abbildenden Systems, vielleicht auch größere Übung, lassen aber den Δ/a-Wert so viel näher an 1 herankommen, daß T_1/T_2 von kleinerer Größenordnung als 1 wird. Maßgebend dafür ist, daß mit dem an 1 heranrückenden Δ/a alle Zähler in der Summe Gleichung (19) verkleinert werden.

§ 4. Die Außenwahrscheinlichkeit P'.

15. Um die vier vorhandenen Möglichkeiten zu erschöpfen, werde noch die *Wahrscheinlichkeit* definiert, *daß ein in v eintretendes Teilchen sich t Sekunden später nicht in v befinde (Außenwahrscheinlichkeit P')*. Sie hat mit P_1 die Anfangslage am Rande gemein, mit P die Zulässigkeit beliebigen Ein- und Austritts. Nach Nr. 13 ersetzen wir die Anfangslage am Rande durch eine um δ vom Rande, d. h. um $\Delta = a - \delta$ vom Mittelpunkt entfernte. Die Wahrscheinlichkeit, sich zur Zeit t in dem vom Mittelpunkt um R entfernten Flächenelement $R\,dR\,d\varphi$ aufzuhalten, dessen Abstand vom Ausgangspunkt ϱ sei, ist

$$\frac{1}{4\pi Dt}\,e^{-\frac{\varrho^2}{4Dt}}\,R\,dR\,d\varphi = \frac{1}{4\pi Dt}\,e^{-\frac{R^2+\Delta^2-2R\Delta\cos\varphi}{4Dt}}\,R\,dR\,d\varphi,$$

und die gesuchte Außenwahrscheinlichkeit folgt durch Integration zu

$$P' = \frac{e^{-\frac{A^2}{4Dt}}}{2\pi Dt} \int_a^\infty \int_0^\pi e^{-\frac{R^2}{4Dt}} e^{\frac{2RA\cos\varphi}{4Dt}} R\,dR\,d\varphi$$

oder mit den Abkürzungen (4) und

$$\frac{A^2}{4Dt} = s$$

und unter Benützung der Beziehung

$$J_0(z) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi e^{iz\cos\varphi}\,d\varphi$$

zu

$$P' = 2e^{-s} \int_{\sqrt{a}}^\infty J_0(2ix\sqrt{s})\, e^{-x^2} x\,dx. \tag{21}$$

Das Integral, bei den Grenzen 0 und ∞ eine wohlbekannte e-Funktion[1]), dürfte bei den angegebenen Grenzen eine Transzendente für sich darstellen, so daß wir am einfachsten graphisch integrieren.

16. Beobachtungen. Eine elektromagnetische Vorrichtung gestattet, das Metronom im Augenblicke des Teilcheneintritts auszulösen. Sie ist so eingestellt — was sich mit einfachen Mitteln recht genau erreichen läßt —, daß der erste Schlag um $\tau - 0{,}2''$ (0,2″ persönliche Gleichung) nach dem Auslösen und die weiteren je im Abstande τ folgen. Bei jedem Schlage wird nach dem Schema in Nr. 4 die Teilchenlage vermerkt. Tab. 7, an 920 Teilchen gewonnen, bedarf als Gegenstück zu Tab. 1 keiner weiteren Erläuterung. Die theoretischen Werte sind unter Benützung der Andingschen[2]) Tafeln nach Gleichung (21) berechnet. Aus naheliegenden Gründen bestimmt man praktisch besser die zugehörige Innenwahrscheinlichkeit

1) Vgl. z. B. N. Nielsen, Handbuch der Theorie der Zylinderfunktionen. S. 185. Leipzig 1904.

2) E. Anding, Sechsstellige Zahlen der Besselschen Funktionen imaginären Argumentes. Leipzig 1911.

Tabelle 7.

$\tau = 1{,}32''$.

t	Anzahl außerhalb	$P'_{\text{exper.}}$	$P'_{\text{theoret.}}$
$1\,\tau = 1{,}32''$	428	0,465	0,488
$2\,\tau = 2{,}64''$	488	0,531	0,538
$3\,\tau = 3{,}96''$	507	0,551	0,565
$4\,\tau = 5{,}28''$	522	0,568	0,588
$5\,\tau = 6{,}60''$	555	0,604	0,609
$6\,\tau = 7{,}92''$	587	0,638	0,630
$7\,\tau = 9{,}24''$	604	0,657	0,649
$8\,\tau = 10{,}56''$	608	0,662	0,665
$9\,\tau = 11{,}88''$	661	0,719	0,682
$10\,\tau = 13{,}20''$	660	0,718	0,698

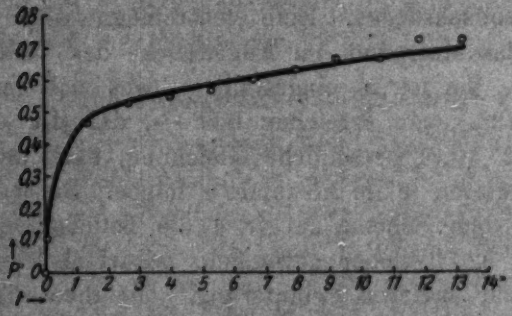


Fig. 4.

$Q' = 1 - P'$; die empirische Konstante, die den genauesten Anschluß der Formel an die Beobachtungen gibt, ist in diesem Falle

$$\frac{\Delta}{a} = 0{,}95\,.$$

Der Unterschied gegen das $\frac{\Delta}{a} = 0{,}86$ in Nr. 14 ist ohne wesentliche Bedeutung; die Hauptsache ist die gute Wiedergabe der experimentellen Werte (Kreise in Fig. 4) durch die ausgezogene Kurve. Um sie richtig zu bewerten, achte man darauf, wie verschieden die vier untersuchten Kurven (Figg. 1 bis 4) trotz ihres gemeinsamen Anfangs und Endes verlaufen.

Zusammenfassung.

§ 1. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein anfänglich irgendwo in dem abgegrenzten Volumen v eines Sols befindliches kolloidales Teilchen nach Ablauf der Zeit t nicht in v sei (Außenwahrscheinlichkeit P), wird an einem Selenhydrosol für ein zylindrisches Volumen und für verschiedene Zeiten durch Verfolgung zahlreicher Einzelteilchen bestimmt. Unter denselben Versuchsbedingungen wird in äquidistanten Zeitpunkten festgestellt, wie viele Teilchen sich in v befinden und aus der so gewonnenen statistischen Reihe der Ausdruck $\overline{\Delta^2}/2\nu$ gebildet ($\overline{\Delta^2}$ mittleres Differenzenquadrat aufeinanderfolgender Zählungen, ν mittlere Teilchenzahl). Die von der Smoluchowskischen Theorie der Wahrscheinlichkeitsnachwirkung geforderte Gleichheit von P und $\overline{\Delta^2}/2\nu$ wird im wesentlichen bestätigt; eine systematische Abweichung wird aufgedeckt.

In § 2 wird wie in § 1 beliebige Anfangslage des Teilchens in v angenommen und nach der Wahrscheinlichkeit gefragt, daß das Teilchen bis zur Zeit t ausgetreten sei, wobei im Gegensatz zu § 1 der erste Austritt das Teilchen aus der weiteren Betrachtung ausscheiden läßt. Die so definierte Austrittswahrscheinlichkeit P_2 wird berechnet, die Rechnung durch den Versuch bestätigt. Aus P_2 folgt ein Wert für die wahrscheinliche Aufenthaltsdauer oder Austrittserwartungszeit T_2.

§ 3. Wie bei allen Ereignissen, die nicht rein nach dem Zufall, sondern unter Schwarmbildung über die Zeitachse verteilt sind, ist von der wahrscheinlichen Austrittserwartungszeit T_2 die durchschnittliche T_1 zu unterscheiden. Der Ausdruck hierfür folgt aus dem für die Austritts-

wahrscheinlichkeit P_1, das ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein in v eintretendes Teilchen v bis zur Zeit t wieder verlassen habe. Gleichungen für P_1 und T_1 werden hergeleitet und am Versuch geprüft, die Verschiedenheit von T_1 und T_2 festgestellt.

§ 4. Der Vollständigkeit halber wird neben $P P_1 P_2$ die Außenwahrscheinlichkeit P' theoretisch und experimentell untersucht. Es ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen t Sekunden nach seinem Eintritt in v sich nicht darin befinde.

Mein besonderer Dank gebührt Hrn. A. Eucken, der mir mit großer Liebenswürdigkeit alle benötigten Apparate im Physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Breslau zur Verfügung gestellt hat.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität,
Juli 1921.

(Eingegangen 26. Juli 1921.)

2. *Gekoppelte Schwingungssysteme mit Selbsterregung; von F. Harms.*

Angeregt durch die praktischen Bedürfnisse der drahtlosen Telegraphie, ist in den letzten Jahren eine größere Anzahl von Arbeiten[1]) erschienen, die sich wieder mit dem Problem der Koppelungsschwingungen beschäftigen; und zwar sind es jetzt nicht die freien Eigenschwingungen, sondern die selbsterregten Schwingungen solcher Systeme, die besonders interessieren. Es handelt sich dabei um zwei Fragen, deren Beantwortung man klar auseinanderhalten muß: 1. Welche Schwingungen können entstehen, d. h. von äußerst geringen Anfangsamplituden sich „aufschaukeln"?, bzw. welche Bedingungen müssen erfüllt werden, damit sich eine Schwingung überhaupt „aufschaukeln" kann? 2. Welche Schwingungen sind im stationären Endzustande mit konstanter Amplitude möglich? bzw. welche Bedingungen sind in diesem Falle zu erfüllen?

Zur Beantwortung der ersten Frage hat man ein Integral der Koppelungsdifferentialgleichungen zu suchen von der Form $e^{(\lambda+i\omega)t}$, in welchem λ *positiv* ist. Diese Aufgabe hat Hr. Major Niebauer in einer demnächst erscheinenden Arbeit[2]) an einigen für den Röhrensender wichtigen Fällen untersucht. Es hat sich dabei ergeben, daß die Antwort auf diese Frage im allgemeinen nicht identisch ist mit der Antwort auf die zweite Frage, daß also im allgemeinen die Frequenzen sich während des Anschwingens ändern, und für den stationären Zustand sich andere Bedingungen ergeben als für die Möglichkeit des Anschwingens.

Meiner Ansicht nach kann man die Verhältnisse am übersichtlichsten darstellen, wenn man von der Theorie der er-

1) H. G. Möller, Die Elektronenröhren, Vieweg 1920; F. Harms, Jahrb. d. drahtl. Tel. 15. S. 442. 1920; H. Vogel u. M. Wien, Ann. d. Phys. 62. S. 649. 1920; K. Heegner, Diss. Jena 1920; W. Rogowski, Arch. f. Elektrotechnik 9. S. 427—438. 1921; 10. S. 1—30. 1921.

2) Diss. Würzburg 1921.

zwungenen Schwingungen ausgeht. Für ein einziges System lautet die Differentialgleichung bekanntlich

$$m_1 x_1'' + k_1 x_1' + a_1^2 x_1 = f(t), \tag{1}$$

wenn man, um die Begriffe zu fixieren, mit $m_1 k_1 a_1^2$ etwa die Masse, Reibung, quasielastische Kraft eines gewöhnlichen Pendels bezeichnet. Die Anregung wollen wir uns so denken, daß das Pendel beim Durchgang durch seine Ruhelage einen Kontakt schließt, der einen Kondensator durch eine Spule 1 entlädt, deren Magnetfeld das Pendel antreibt. In geeigneter Weise möge dafür gesorgt sein, daß die nächste Entladung des Kondensators durch eine Spule 2 erfolgt, die sich auf der anderen Seite des Pendels befindet wie die die Spule 1, usf. Setzt man für den stationären Zustand $x_1 = A_1 e^{i\omega t}$, so wird man $f(t)$ in eine Fouriersche Reihe entwickeln können, deren erstes, hier allein berücksichtigtes Glied gleich $i \cdot R e^{i\omega t}$ gesetzt werden möge. R hängt nur ab von der bei der Entladung des Kondensators in Bewegung gesetzten Elektrizitätsmenge und den geometrischen Verhältnissen von Spule und Pendel, ist also konstant; der Faktor i bedeutet, daß $f(t)$ gegen x_1 die Phasendifferenz $\pi/2$ hat. Unter diesen Umständen entsteht aus der Differentialgleichung (1) die Gleichung

$$[-m_1 \omega^2 + k_1 i\omega + a_1^2] A_1 = iR,$$

die nach Trennung des Reellen vom Imaginären folgende beiden Gleichungen liefert:

$$(2) \quad \begin{cases} \text{(I)} \quad [-m_1 \omega^2 + a_1^2] A_1 = 0 \quad \text{oder} \quad \omega^2 = \dfrac{a_1^2}{m_1} \\ \text{und (II)} \quad A_1 k_1 i\omega = iR \qquad\qquad \text{oder} \quad A_1 = \dfrac{R}{k_1 \omega}. \end{cases}$$

Das so angeregte Pendel schwingt also in seiner ungedämpften Eigenfrequenz und die stationäre Amplitude seiner Schwingungen ist der Eigenschwingungszahl umgekehrt proportional.

Im folgenden werden wir die durch Selbsterregung unterhaltenen Schwingungen einmal von zwei gekoppelten Pendeln und dann von einem Zwischenkreisröhrensender behandeln.

1. Zwei gekoppelte Pendel mit Selbsterregung.

1. *Die Differentialgleichungen.* Zwei Pendel seien durch eine Feder miteinander gekoppelt (Kraftkoppelung). Dann sind die beiden die Bewegung der Pendel beherrschenden Differentialgleichungen:

$$(3)\quad \begin{cases} m_1 x_1'' + k_1 x_1' + (a_1^2 + a_{12}^2) x_1 = a_{12}^2 x_2 + f(t), \\ m_2 x_2'' + k_2 x_2' + (a_2^2 + a_{12}^2) x_2 = a_{12}^2 x_1, \end{cases}$$

wo sich der Index 2 auf das zweite Pendel bezieht, und a_{12}^2 die elastische Konstante der Koppelungsfeder ist. Aus den beiden Differentialgleichungen kann man etwa x_2 eliminieren und erhält für x_1 die Differentialgleichung 4. Ordnung:

$$(4)\quad \begin{cases} x_1'''' + (k_1/m_1 + k_2/m_2) x_1''' + (\omega_{10}^2 + \omega_{20}^2 + k_1/m_1\, k_2/m_2) x_1'' \\ \quad + (\omega_{10}^2 k_2/m_2 + \omega_{10}^2 k_1/m_1) x_1' + \omega_{10}^2 \omega_{20}^2 (1 - \varkappa^2) x_1 \\ \quad = \frac{1}{m_1} [f''(t) + k_2/m_2 f'(t) + \omega_{20}^2 f(t)]. \end{cases}$$

Dabei sind folgende Abkürzungen eingeführt:

$$\omega_{10}^2 = \frac{a_1^2 + a_{12}^2}{m_1}; \quad \omega_{20}^2 = \frac{a_2^2 + a_{12}^2}{m_2};$$

$$\omega_{10}^2 \omega_{20}^2 - \frac{a_{12}^4}{m_1 m_2} = \omega_{10}^2 \omega_{20}^2 (1 - \varkappa^2);$$

ω_{10} und ω_{20} sind also nicht die Schwingungszahlen der frei schwingenden Einzelpendel, sondern die des ersten bzw. zweiten Pendels, wenn unter Beibehaltung der Koppelungsfeder das zweite bzw. das erste festgehalten wird.

2. *Lösung für den stationären Zustand; Anregung durch das primäre Pendel.* Um ein für den stationären Zustand brauchbares Integral zu erhalten, hat man nun für x_1 eine rein periodische Funktion anzusetzen, $x_1 = A_1 e^{i\omega t}$, und $f(t)$ wie oben als $f(t) = i R e^{i\omega t}$ zu wählen, wenn die Anregung durch Vermittlung des ersten Pendels erfolgen soll. Dann zerfällt die Gleichung (4) durch Trennung des Reellen vom Imaginären in folgende beiden Gleichungen:

$$(5)\quad \begin{cases} (\mathrm{I}) \quad \omega^4 - \omega^2(\omega_{10}^2 + \omega_{20}^2 + k_1/m_1 \cdot k_2/m_2) + \omega_{10}^2 \omega_{20}^2 (1 - \varkappa^2) \\ \qquad\qquad = -\frac{R}{A_1} \frac{\omega}{m_1} \frac{k_2}{m_2}, \\ (\mathrm{II}) \quad -\omega^3 \left(\frac{k_1}{m_1} + \frac{k_2}{m_2}\right) + \omega \left(\omega_{10}^2 \frac{k_2}{m_2} + \omega_{20}^2 \frac{k_1}{m_1}\right) \\ \qquad\qquad = \frac{R}{A_1} \frac{1}{m_1} (\omega_{20}^2 - \omega^2). \end{cases}$$

Man erhält also, wie bei der Selbsterregung eines einzigen Pendels, zur Bestimmung von Schwingungszahl und Amplitude zwei Gleichungen. Aus diesen kann man zunächst $R/A_1 m_1$, welches als Funktion von ω aufzufassen ist, eliminieren und erhält dann eine Bestimmungsgleichung für ω^2. Ist diese ge-

löst, so liefert eine der Gleichungen (I) oder (II) auch die Amplitude A_1, da ja R nach unseren Voraussetzungen über die Anregung als konstant zu betrachten ist. Die bei der Elimination entstehende Gleichung:

$$(6)\quad (\omega_{10}^2-\omega^2)\left[(\omega_{20}^2-\omega^2)^2+\left(\frac{k_2}{m_2}\right)^2\omega^2\right]=\omega_{10}^2\omega_{20}^2\varkappa^2(\omega_{20}^2-\omega^2)$$

ist, wie man sieht, in ω^2 vom 3. Grade, sie liefert also drei oder einen reellen Wert von ω^2. Die Berechnung von ω^2 aus dieser Gleichung würde zu großen Umständlichkeiten führen, die eine übersichtliche Darstellung von ω^2 als Funktion von ω_{10}^2, ω_{20}^2, $(k_2/m_2)^2$, $\varkappa^2$ unmöglich machen, und die in ähnlichen Fällen zur Einführung von Vereinfachungen gezwungen haben. Die Diskussion der Gleichung ohne jede Vernachlässigung gelingt aber leicht, wenn man umgekehrt ω_{20}^2 als Funktion von ω^2 und den übrigen Variabeln darstellt; wenn man also fragt: Wie muß ich das zweite System abstimmen, damit sich eine bestimmte, beliebige Schwingungszahl ω^2 ergibt? Dabei ist nur zu berücksichtigen, daß nicht alle Werte von ω^2 möglich sind, sondern nur solche, die in einem, je nach der Größe der Dämpfung engeren oder weiteren, Bereich um die Resonanzstelle herum liegen.

3. *Diskussion der Gleichung für die Koppelungsfrequenzen.* Wir wollen unter Konstanthalten aller übrigen Größen die Kurve der Änderung des ω^2 mit variiertem ω_{20}^2 aufstellen, wir wollen also wissen, wie sich die Schwingungszahl ändert, wenn wir die Abstimmung des sekundären Pendels verändern. Nach dem oben gesagten kehren wir diese Aufgabe um, indem wir ω_{20}^2 als Funktion von ω^2 berechnen. Die Auflösung der Gleichung (6) nach ω_{20}^2 liefert aber eine bequem zu behandelnde quadratische Gleichung für ω_{20}^2, so daß die Diskussion sehr einfach wird. Wir erhalten nämlich für die Differenz $\omega_{20}^2-\omega^2$ die Gleichung:

$$(7)\quad \begin{cases} (\omega_{20}^2-\omega^2)=\dfrac{1}{2}\dfrac{\omega^2\omega_{10}^2\varkappa_2}{\omega_{10}^2(1-\varkappa^2)-\omega^2} \\ \pm\sqrt{-\left(\dfrac{k_2}{m_2}\right)^2\dfrac{\omega^2(\omega_{10}^2-\omega^2)}{\omega_{10}^2(1-\varkappa^2)-\omega^2}+\dfrac{1}{4}\left(\dfrac{\omega^2\omega_{10}^2\varkappa^2}{\omega_{10}^2(1-\varkappa^2)-\omega^2}\right)^2}. \end{cases}$$

Wir wollen nun alle Schwingungszahlen in Bruchteilen von ω_{10}, der Eigenfrequenz des primären Pendels, ausdrücken und ebenso k_2/m_2 in Bruchteilen von ω_{10}; wir setzen also

$$\frac{\omega^2}{\omega_{10}^2} = \Omega^2; \quad \frac{\omega_{20}^2}{\omega_{10}^2} = \Omega_{20}^2; \quad \frac{(k_2/m_2)^2}{\omega_{10}^2} = K^2.$$

Dann wird unsere Gleichung:

$$(8)\quad \Omega_{20}^2 - \Omega^2 = \frac{1}{2}\frac{\Omega^2 \varkappa^2}{1-\varkappa^2-\Omega^2} \pm \sqrt{-\frac{K^2\Omega^2(1-\Omega^2)}{1-\varkappa^2-\Omega^2} + \left(\frac{1}{2}\frac{\Omega^2\varkappa^2}{1-\varkappa^2-\Omega^2}\right)^2}.$$

Hierin sehen wir $\varkappa^2$ und K^2 als gegebene Konstanten an und können deshalb $\Omega_{20}^2 - \Omega^2$ und damit Ω_{20}^2 als Funktion von Ω^2 darstellen: womit auch die eigentliche Aufgabe, Ω^2 bzw. ω^2 als Funktion von Ω_{20}^2 bzw. ω_{20}^2 darzustellen, gelöst ist.

Bemerkenswert ist, daß in der Gleichung (6) die Dämpfung des primären Pendels überhaupt nicht vorkommt, von dieser sind also die Schwingungszahlen gänzlich unabhängig, während die Dämpfung des sekundären Pendels, wie die folgenden Betrachtungen zeigen werden, eine ganz bedeutende Rolle spielt.

Man erkennt aus der Form der Gleichung (8) leicht, daß es für Ω_{20}^2 reelle Werte nur dann gibt, wenn der Ausdruck unter der Quadratwurzel positiv ist, d. h. wenn

$$(9)\quad K^2 \leqq \frac{1}{4}\frac{\Omega^2\varkappa^4}{(1-\varkappa^2-\Omega^2)(1-\Omega^2)}$$

ist. Läßt man das Gleichheitszeichen gelten, so wird die Quadratwurzel = 0, die beiden Werte von $\Omega_{20}^2 - \Omega^2$ fallen zusammen und ihr gemeinsamer Wert ist:

$$\Omega_{20}^2 - \Omega^2 = \frac{1}{2}\frac{\Omega^2\varkappa^2}{1-\varkappa^2-\Omega^2}.$$

Die durch diese Gleichung gegebene Abhängigkeit bestimmter Werte des Ω^2 von Ω_{20}^2 ist in den Figg. 1 und 2 durch eine gestrichelte Kurve dargestellt. Auf dieser aus zwei Ästen bestehenden Kurve liegen alle die Stellen, an denen die beiden aus Gleichung (8) zu erwartenden Werte von Ω_{20}^2 zusammenfallen, mit anderen Worten: die Maxima und Minima von Ω^2 als Funktion Ω_{20}^2. Nach Gleichung (9) entspricht jedem Punkt auf dieser Kurve ein bestimmter Wert von K^2, der eben gerade den Wurzelausdruck zum Verschwinden bringt. Man kann also umgekehrt auch zu jedem Dämpfungswert K^2 einen Punkt auf dieser Kurve finden, der das Maximum von Ω^2 und einen, der das Minimum von Ω^2 gibt. Nimmt man noch hinzu, was man aus der Gleichung (8) leicht ableiten kann, daß für $\Omega_{20}^2 = 0$, $\Omega^2 = 1$, für $\Omega_{20}^2 = \infty$ $\Omega^2 = 1 - \varkappa^2$, und wie man am einfachsten aus Gleichung (6) sieht, für $\Omega_{20}^2 = 1$ außer $\Omega^2 = 1$

noch zwei Werte von Ω^2 vorhanden sind, welche symmetrisch zu $\Omega^2 = 1 - \frac{1}{2}K^2$ liegen, so ergeben sich leicht die Kurven der Figg. 1 und 2, in denen die Abhängigkeit der Schwingungszahlen der selbsterregten Schwingungen von der Abstimmung des sekundären Pendels dargestellt ist. Und zwar gilt Fig. 1 für die Koppelung $\varkappa^2 = 0{,}1$ und die Dämpfungen $K^2 = 0$, $K^2 = 0{,}01$, $K^2 = 0{,}1$, $K^2 = 0{,}5$. Für $K^2 = 0$ besteht die Kurve der

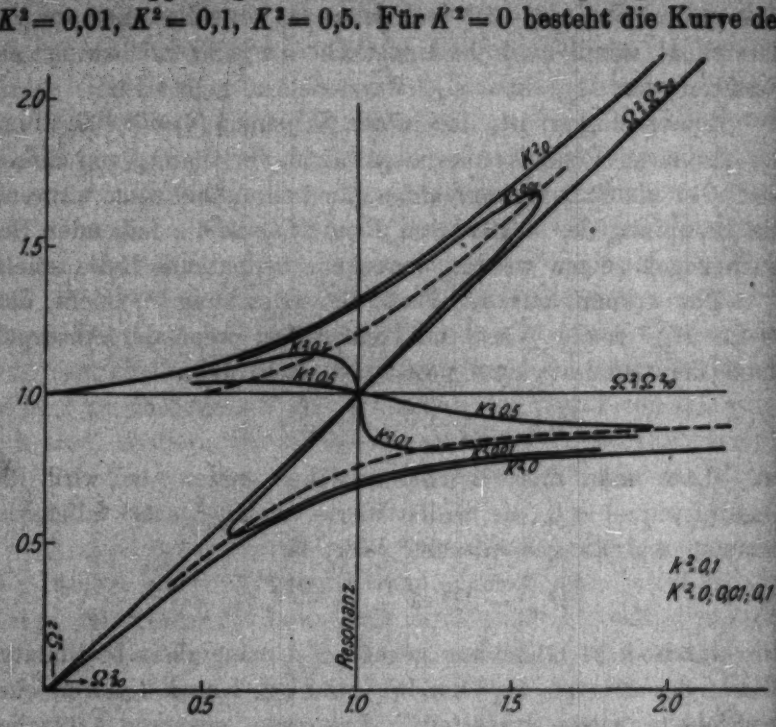


Fig. 1.

Ω^2 aus zwei getrennten Zweigen, die für große $\Omega_{20}{}^2$ beide ins Unendliche verlaufen; für $K^2 = 0{,}01$ kehrt der obere Kurvenzweig etwa bei $\Omega_{20}{}^2 = 1{,}6$ um, läuft rückwärts durch den Resonanzpunkt $\Omega_{20}{}^2 = 1$ bis zu einem zweiten Umkehrpunkte etwa bei $\Omega_{20}{}^2 = 0{,}6$, um sich dann asymptotisch dem unteren Zweige für $K^2 = 0$ zu nähern. Mit wachsender Dämpfung und wie der Vergleich mit Fig. 2 zeigt, auch mit wachsender Koppelung werden die Umkehrpunkte immer weniger ausgeprägt, bei $K^2 = 0{,}1$ sind sie schon verschwunden, die Kurve zeigt aber noch an der Resonanzstelle eine sehr plötzliche Änderung der Schwingungszahlen an, die bei der größten dargestellten Dämpfung $K^2 = 0{,}5$

sich schon sehr abgeflacht hat. Fig. 2 zeigt, wie sich diese Verhältnisse bei stärkerer Koppelung ändern, dort ist für $\varkappa^2 = 0{,}5$ und $K^2 = 0$, 0,1, 0,5, 1,0 die Abhängigkeit des Ω^2 von $\Omega_{20}{}^2$ dargestellt.[1])

Danach können wir die Erscheinungen beim Abstimmen eines aus zwei Pendeln bestehenden, durch das erste Pendel sich selbst erregenden Systems folgendermaßen beschreiben

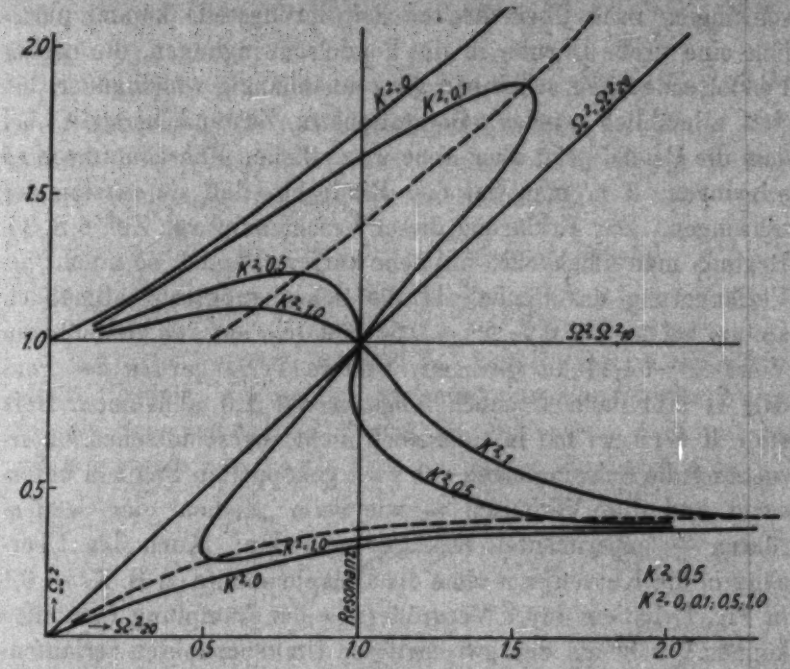


Fig. 2.

(Fig. 1, $\varkappa^2 = 0{,}1$, $K^2 = 0{,}01$): Pendel II sei zunächst sehr viel länger als I, also $\Omega_{20}{}^2 = 0$; dann schwingt das Pendel I so, als ob II gar nicht vorhanden wäre mit der Schwingungszahl $\Omega^2 = 1$. II werde dann so langsam verkürzt, daß bei der Verkürzung lauter stationäre Zustände durchlaufen werden; allmählich wächst die Schwingungszahl, erreicht bei $\Omega_{20}{}^2 = 1$ den Wert 1,3, wächst bei weiterer Verkürzung von II noch weiter bis etwa $\Omega^2 = 1{,}57$, nimmt dann schnell ab, zunächst noch kontinuierlich, um beim Überschreiten der Stelle $\Omega^2 = 1{,}6$ plötz-

1) Man vergleiche dazu die bei H. Vogel u. M. Wien a. a. O. angeführten Kurven.

lich auf den viel kleineren Wert von etwa $\Omega^2 = 0{,}81$ zu springen. Weiteres Verkürzen des Pendels II läßt diesen Wert langsam bis auf $\Omega^2 = 0{,}90$ wachsen. Dabei beobachtet man noch folgende sehr in die Augen springende Erscheinung: Während des ersten Abschnittes des Abstimmungsexperimentes schwingen die beiden Pendel mit einem Phasenunterschied von etwa π, d. h. sie machen den Eindruck, daß sie *gegen-* und *auseinander* schwingen; nach Überschreiten der Sprungstelle kommt plötzlich eine große Unruhe in die Pendelschwingungen, die beiden Pendel schwingen scheinbar ganz unabhängig voneinander, bis sich allmählich wieder ein stationärer Zustand herstellt, bei dem die Pendel jetzt aber ohne wesentlichen Phasenunterschied schwingen, d. h. man hat den Eindruck, daß sie *mit*einander schwingen. Zur Erklärung dieser Erscheinung vgl. Ziff. 6 S. 34. Beginnt man umgekehrt mit sehr kurzem Pendel, so nimmt bei Verlängerung des Pendels II die Schwingungszahl allmählich ab, um bei $\Omega_{20}^2 = 0{,}6$, $\Omega^2 = 0{,}53$ plötzlich auf den viel höheren Wert $\Omega^2 = 1{,}11$ zu springen; weitere Verlängerung des Pendels II läßt dann Ω^2 noch langsam auf 1,0 abnehmen. Herr stud. K. Krüger hat in einer noch nicht abgeschlossenen Untersuchung die Schwingungen von zwei gekoppelten Pendeln untersucht und dies Verhalten — wie beim „Ziehen" der Senderröhren — experimentell bestätigt gefunden. Auch den Übergang in die Kurvenform ohne die Umkehrpunkte (z. B. $K^2 = 0{,}1$ in Fig. 1) hat er durch Vergrößerung der Dämpfung darstellen können.[1]) Ob die den zwischen den Umkehrpunkten verlaufenden rückläufigen Ästen der Kurve entsprechenden Schwingungen experimentell herstellbar sind, ist noch nicht sicher. Die Frage, welche der drei möglichen Schwingungen in dem Bereich der Ω_{20}^2, die zwischen den beiden Umkehrpunkten liegen, wirklich auftreten, wird noch weiter unter behandelt werden (Ziff. 6 u. 7).

4. *Anregung durch das sekundäre Pendel.* Das zweite Pendel mache beim Durchgang durch seine Ruhelage den Kontakt, der das erste magnetisch antreibt. Dieser Fall ist, wie der entsprechende beim Röhrensender[2]) (Gitterkoppelung vom Sekundär-

1) Man vergleiche dazu noch die Figg. 12—16 der zitierten Arbeit von H. Vogel u. M. Wien.

2) H. Vogel u. M. Wien, Ann. d. Phys. 62. S. 663. 1920.

kreis aus) einfacher zu behandeln als der erste. Wir haben offenbar dieselben Differentialgleichungen wie früher:

$$(3)\quad \begin{cases} m_1 x_1'' + k_1 x_1' + (a_1^2 + a_{12}^2) x_1 = a_{12}^2 x_2 + f(t), \\ m_2 x_2'' + k_2 x_2' + (a_2^2 + a_{12}^2) x_2 = a_{12}^2 x_1. \end{cases}$$

Durch Elimination von x_1 aus diesen Gleichungen ergibt sich für x_2 statt der Gleichung (4) folgende:

$$(10)\quad \begin{cases} x_2'''' + \left(\frac{k_1}{m_1} + \frac{k_2}{m_2}\right) x_2''' + \left(\omega_{10}^2 + \omega_{20}^2 + \frac{k_1 k_2}{m_1 m_2}\right) x_2'' \\ \quad + \left(\omega_{10}^2 \frac{k_2}{m_2} + \omega_{20}^2 \frac{k_1}{m_1}\right) x_1' + \omega_{10}^2 \omega_{20}^2 (1 - \varkappa^2) = \frac{1}{m_1 m_2} f(t). \end{cases}$$

Setzt man x_2 als rein periodische Funktion an $x_2 = A_2 e^{i\omega t}$, so muß man jetzt $f(t) = iRe^{i\omega t}$ setzen. Mit diesen Werten zerfällt Gleichung (10) in folgende beiden:

$$(11)\quad \begin{cases} \text{(I)}\ \omega^4 - \omega^2 \left(\omega_{10}^2 + \omega_{20}^2 + \frac{k_1 k_2}{m_1 m_2}\right) + \omega_{10}^2 \omega_{20}^2 (1 - \varkappa^2) = 0, \\ \text{(II)}\ \frac{k_1}{m_1}(\omega_{20}^2 - \omega^2) + \frac{k_2}{m_2}(\omega_{10}^2 - \omega^2) = \frac{R}{m_1 m_2 \omega} \frac{1}{A_2}. \end{cases}$$

Wir erhalten also, wie bei der Selbsterregung eines einzelnen Pendels, die beiden Gleichungen schon in der Form, daß die Schwingungszahl durch die eine allein bestimmt ist, und die zweite nur für die Berechnung der Amplitude nötig ist.

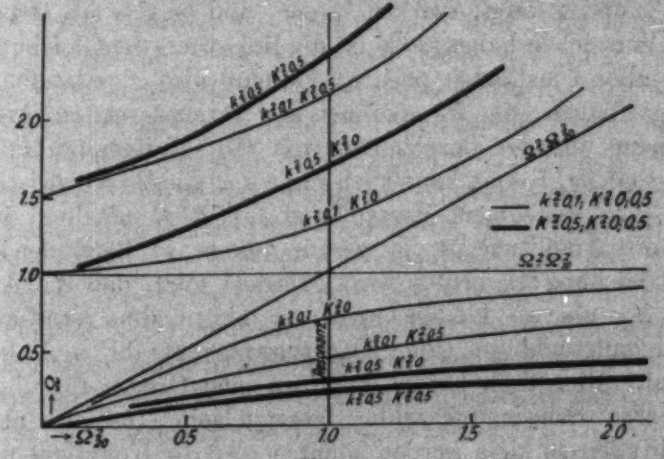


Fig. 3.

5. *Diskussion der Gleichung für die Koppelungsschwingungszahlen.* Hier ist die Untersuchung der auftretenden Schwingungen sehr einfach; ω^2 berechnet sich allein aus der

Gleichung (I), und da diese in ω^2 nur quadratisch ist, brauchen wir den Kunstgriff von oben gar nicht anzuwenden. Die Abhängigkeit des ω^2 von ω_{20}^2 wird durch eine aus zwei Zweigen bestehende Kurve dargestellt, ganz ähnlich wie bei den freien Eigenschwingungen ungedämpfter gekoppelter Systeme. In Fig. 3 sind für die Koppelung $\varkappa^2 = 0{,}1$ und die Dämpfungen $K^2 = 0$; 0,5 die Kurven eingetragen. Hier hängen im Gegensatz zu dem früheren Fall die Schwingungszahlen sowohl von der Dämpfung des ersten wie von der des zweiten Pendels ab. Die stark ausgezogenen Kurven der Fig. 3 zeigen dasselbe für $\varkappa^2 = 0{,}5$, $K^2 = 0$ und 0,5. Nach dem bisher gesagten ist noch nicht klar, welche der hier stets möglichen beiden Schwingungen nun eigentlich tatsächlich auftritt und ob nicht etwa beide auftreten können, d. h. dauernde Schwebungen möglich sind.

6. *Können die unter 3. und 5. berechneten Koppelungsschwingungen immer auftreten?* Zur Beantwortung dieser Frage benutzen wir die Gleichung (5) und (11) (II). Sie lautet für die Anregung durch das erste Pendel:

$$\frac{k_1}{m_1} + \frac{k_2}{m_2}\,\frac{\omega_{10}^2 - \omega^2}{\omega_{20}^2 - \omega^2} = \frac{R}{A_1}\,\frac{1}{m_1\omega}\,. \tag{12}$$

k_1/m_1 und k_2/m_2 sind wesentlich positiv; ein Blick auf die Figg. 1 und 2 zeigt, daß $(\omega_{10}^2 - \omega^2)$ und $(\omega_{20}^2 - \omega^2)$ stets dasselbe Vorzeichen haben; also ist die linke Seite der Gleichung (II) unter allen Umständen positiv. Es muß also A_1 dasselbe Vorzeichen haben wie R, was bei der vorausgesetzten Art der Anregung und der Bezeichnung von $f(t)$ selbstverständlich ist. $(\omega_{10}^2 - \omega^2)/(\omega_{20}^2 - \omega^2)$ kann nach Fig. 1 u. 2 alle Werte zwischen 0 und $+\infty$ annehmen, dasselbe ist für R/A_1 möglich, indem sich die Amplitude A_1 ja gerade immer so herstellen muß, daß Gleichung (II) erfüllt wird. Daraus folgt, daß die Amplitude A_1 um so kleiner wird, je näher die resultierende Schwingungszahl an die Eigenschwingungszahl ω_{20}^2 herankommt. Hierdurch könnte *praktisch* eine Grenze für die herstellbaren Schwingungszahlen gesetzt sein, insofern als die Amplituden so klein werden könnten, daß die Kontakte, welche zur Anregung nötig sind, nicht mehr einwandfrei arbeiten würden. Im übrigen ist von diesem Gesichtspunkte aus sonst kein Grund anzugeben, warum die Kurven Fig. 1 u. 2 nicht auch auf dem Stück zwischen den Umkehrpunkten realisierbar wären.

Für die Anregung durch das sekundäre Pendel lautet die Gleichung (II)

$$(13) \qquad \frac{k_1}{m_1} + \frac{k_2}{m_2}\,\frac{\omega_{10}^2 - \omega^2}{\omega_{20}^2 - \omega^2} = \frac{R}{A_2}\,\frac{1}{m_1 m_2 \omega}\,\frac{1}{\omega_{20}^2 - \omega^2}.$$

Die linke Seite ist aus denselben Gründen wie oben positiv. Zur Beurteilung des Vorzeichens der rechten Seite müssen wir eine für alle gekoppelten Systeme geltende Regel zu Hilfe ziehen, daß nämlich zwischen den Schwingungen im primären und im sekundären System eine Phasendifferenz besteht, die sich aus der zweiten der Differentialgleichung (3) leicht berechnen läßt, wenn man

$$x_1 = A_1 \sin_1 \omega t, \quad x_2 = A_2 \sin(\omega t + \Phi)$$

in die Differentialgleichung einsetzt. Man erhält dann

$$\operatorname{tg} \Phi = -\frac{\omega\, k_2/m_2}{\omega_{20}^2 - \omega^2},$$

und zwar liegt $-\Phi$ zwischen 0 und $\pi/2$, wenn $\omega^2 < \omega_{20}^2$; zwischen $\pi/2$ und π, wenn $\omega^2 > \omega_{20}^2$ ist. Für $\omega^2 = \omega_{20}^2$ wäre $-\Phi = \pi/2$. Bei der langsameren Schwingung ($\omega^2 < \omega_{20}^2$) wird also während der Vergrößerung des ω_{20}^2 von 0 bis ∞ der Phasenunterschied zwischen x_1 und x_2 von 0 an zunehmen ohne den Wert $\pi/2$ ganz zu erreichen, da ja auch ω^2 den Wert ω_{20}^2 nicht ganz erreicht. Bei der schnelleren Schwingung wird unter denselben Umständen Φ von π an abnehmen, ohne $\pi/2$ ganz zu erreichen. Für einigermaßen beträchtliche Werte von $|\omega_{20}^2 - \omega^2|$ (sie dürfen um so kleiner sein, je kleiner die Dämpfung ist) werden bei der langsameren Schwingung die beiden Pendel also ungefähr ohne Phasenunterschied schwingen, also ungefähr gleichzeitig nach rechts und gleichzeitig nach links bei der schnelleren ungefähr mit dem Phasenunterschied π. Diesen Unterschied der schnelleren und langsameren Schwingungen sieht man im Experiment sofort, und kann daran ohne Messung sogleich erkennen, ob man sich in dem Bereich $\omega^2 > \omega_{20}^2$ oder $\omega^2 < \omega_{20}^2$ befindet.[1]) Vgl. dazu die Fig. 4, in der für $-\Phi$ der Wert $\pi/4$ angenommen ist bzw. $3\pi/4$.

1) Bei der Erregung durch das erste Pendel kann man wegen dieser Phasenbeziehung in dem Gebiet, in welchem zwei Schwingungen möglich sind, die eine oder die andere beliebig herstellen, je nachdem man die Pendel mit gleicher oder entgegengesetzt gleicher Anfangsamplitude ihre Bewegung beginnen läßt.

Nun war nach unseren früheren Ansätzen $f(t) = iRe^{i\omega t}$, wenn $i_2 = A_2 e^{i\omega t}$ gesetzt war; zwischen $f(t)$ und i_2 soll also eine Phasendifferenz $\pi/2$ bestehen. Dann erhält man für $f(t)$ eine Funktion, die ihrer Phase nach ebenfalls in Fig. 4 gezeichnet ist. Wie man sieht, erfolgen für $\omega^2 < \omega_{20}^2$ die

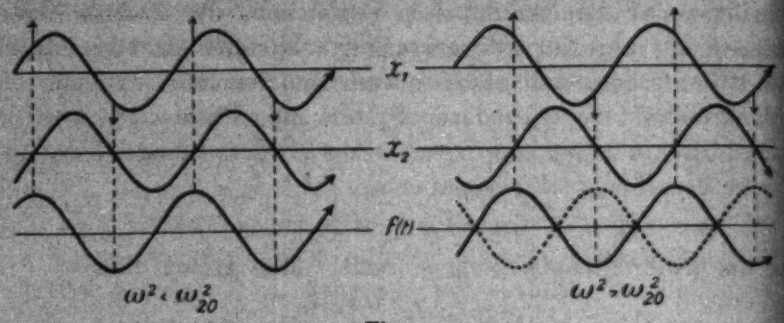


Fig. 4.

durch $f(t)$ dargestellten Anregungsstöße — wenn man sie sich der Einfachheit halber auf die Zeiten der Maxima und Minima von $f(t)$ konzentriert denkt[1]) — so, daß sie abwechselnd mit Zeiten positiver bzw. negativer Geschwindigkeit von x_1 eintreten, also jedesmal, wie es sein muß, beschleunigend auf die Bewegung des Pendels I wirken. Für $\omega^2 > \omega_{20}^2$ würden dagegen die Stöße gerade zu solchen Zeiten einsetzen, daß sie die vorhandene Bewegung bremsen. *So* kann also die schnellere Schwingung ($\omega^2 > \omega_{20}^2$) *nicht* unterhalten werden. Damit man sie unterhalten kann, muß man $f(t)$ in der Phase noch einmal um π verschieben, d. h. für R einen negativen Wert nehmen oder was dasselbe bedeutet, die Anregungsspulen 1 und 2 (S. 26) miteinander vertauschen. Genau das folgt aber aus der Gleichung (II) für den Fall der Anregung vom sekundären Pendel aus:

$$(13) \qquad \frac{k_1}{m_1} + \frac{k_2}{m_2}\,\frac{\omega_{10}^2 - \omega^2}{\omega_{20}^2 - \omega^2} = \frac{R}{A_2\, m_1\, m_2\, \omega}\cdot\frac{1}{\omega_{20}^2 - \omega^2}\,.$$

Damit die rechte Seite positiv wird, muß für $\omega^2 \gtrless \omega_{20}^2$ auch $\frac{R}{A_2} \lesseqgtr 0$ sein. Wenn die Anregung von dem sekundären

1) Der Ort der Maxima und Minima von $f(t)$ ist in der Fig. 4 durch aufwärts bzw. abwärts gerichtete Pfeile an der Kurve für i_2 kenntlich gemacht.

Pendel aus erfolgt, kann also bei einer bestimmten Schaltung der Anregungsspulen nur die eine der beiden möglichen Schwingungen entstehen. Um die andere zu erhalten, muß man die Anregungsspulen vertauschen. Ein „Ziehen" gibt es also bei dieser Art der Anregung nicht, was mit der ganz ähnlichen Anregungsart von Senderröhren durch Gitterrückkoppelung vom Sekundärkreis aus, die von H. Vogel und M. Wien[1]) untersucht sind, übereinstimmt.

7. *Das Anschwingen der Pendel.* Bisher sind nur stationäre Zustände behandelt worden und die Ergebnisse beziehen sich nur auf den Fall, daß eine Schwingung mit bestimmter Amplitude irgendwie hergestellt ist und daß diese dann weiter unterhalten wird. Um die Frage, unter welchen Bedingungen das Anschwingen bis zu dieser konstanten Amplitude stattfinden kann, zu beantworten, gehen wir wieder von der Differentialgleichung aus, die wir oben (Gleichung 4) abgeleitet hatten:

$$(4)\quad \begin{cases} x_1'''' + (k_1/m_1 + k_2/m_2)\,x_1''' + (\omega_{10}^2 + \omega_{20}^2 + k_1/m_1\, k_2/m_2)\,x_1'' \\ \qquad + (\omega_{10}^2\, k_2/m_2 + \omega_{20}^2\, k_1/m_1)\,x_1' + \omega_{10}^2\,\omega_{20}^2\,(1 - \varkappa^2) \\ \qquad = \frac{1}{m_1}\,[f''(t) + k_2/m_2\, f'(t) + \omega_{20}^2 f(t)]. \end{cases}$$

Setzen wir hierin $x_1 = \mathfrak{A}_1\, e^{(\lambda + i\omega)t}$, $f(t) = i\,R\,e^{i\omega t}$, so wird x_1 dann wachsen, wenn sich für λ ein *positiver* Wert angeben läßt. Wir führen die Berechnung nur unter der Annahme durch, daß λ^2 gegen ω^2 vernachlässigt werden kann, was in allen praktisch in Betracht kommenden Fällen erlaubt ist. Aus der Differentialgleichung erhalten wir dann durch Trennung des Reellen vom Imaginären wieder zwei Gleichungen, die, wenn wir in den Potenzen von $(\lambda + i\,\omega)$ λ^2 gegen ω^2 vernachlässigen, folgende Form annnehmen:

$$(14)\quad \left\{ (\mathrm{I}) \quad \begin{aligned} &\omega^4 - 3\,\lambda\,\omega^2(k_1/m_1 + k_2/m_2) - \omega^2(\omega_{10}^2 + \omega_{20}^2 + k_1/m_1\, k_2/m_2) \\ &\quad + \lambda(\omega_{10}^2\, k_2/m_2 + \omega_{20}^2\, k_1/m_1) + \omega_{10}^2\,\omega_{20}^2(1 - \varkappa^2) \\ &\qquad = -\frac{R}{A_1}\,\frac{\omega}{m_1}\,\frac{k_2}{m_2}, \end{aligned} \right.$$

1) H. Vogel u. M. Wien, Ann. d. Phys. 62. S. 663. 1920.

$$(14)\left\{(\mathrm{II})\left\{\begin{aligned}&-4\lambda\omega^2-\omega^2(k_1/m_1+k_2/m_2)+2\lambda(\omega_{10}{}^2+\omega_{20}{}^2\\&\qquad+k_1/m_1\,k_2/m_2)+(\omega_{10}{}^2k_2/m_2+\omega_{20}{}^2k_1/m_1)\\&\qquad\qquad=-\frac{R}{A_1}\frac{1}{\omega m_1}(\omega^2-\omega_{20}{}^2).\end{aligned}\right.\right.$$

Hierbei ist noch zu berücksichtigen, daß die Produkte $\lambda k_1/m_1$ und $\lambda k_2/m_2$ von gleicher Größenordnung sind wie λ^2; in Gleichung (I) können also die mit λ multiplizierten Glieder gestrichen werden, so daß aus (I) ω^2 berechnet werden kann; es wird nicht wesentlich abweichen von dem Wert, den man als Lösung der Gleichung

$$(15)\qquad \omega^4-\omega^2(\omega_{10}{}^2+\omega_{20}{}^2)+\omega_{10}{}^2\omega_{20}{}^2(1-\varkappa^2)=0$$

erhält. Diese Gleichung ergibt die gewöhnlichen Koppelungsschwingungszahlen ungedämpfter Systeme, nämlich einen Wert von ω^2 der größer, und einen, der kleiner ist als $\omega_{10}{}^2$ und $\omega_{20}{}^2$.[1] Aus Gleichung (II) können wir dann λ berechnen:

$$(16)\qquad 2\lambda=-\frac{k_1/m_1(\omega_{20}{}^2-\omega^2)+k_2/m_2(\omega_{10}{}^2-\omega^2)-\frac{R}{A_1}\frac{1}{m_1\omega}(\omega_{20}{}^2-\omega^2)}{(\omega_{10}{}^2-\omega^2)+(\omega_{20}{}^2-\omega^2)+k_1/m_1\,k_2/m_2}.$$

Das letzte Glied im Nenner können wir bei dieser Diskussion vernachlässigen. Dividieren wir durch $\omega_{20}{}^2-\omega^2$, so erhalten wir:

$$(17)\qquad 2\lambda=+\frac{\frac{R}{A_1}\frac{1}{m_1\omega}-\left[\frac{k_1}{m_1}+\frac{k_2}{m_2}\frac{\omega_{10}{}^2-\omega^2}{\omega_{20}{}^2-\omega^2}\right]}{1+\frac{\omega_{10}{}^2-\omega^2}{\omega_{20}{}^2-\omega^2}}.$$

Nach dem oben Gesagten haben $(\omega_{10}{}^2-\omega^2)$ und $(\omega_{20}{}^2-\omega^2)$ stets dasselbe Vorzeichen, der Nenner und die beiden ersten Glieder des Zählers sind also stets positiv. Damit sich für λ ein positiver Wert ergibt, muß also $\frac{R}{A_1}\frac{1}{m_1\omega}$ positiv sein und dem absoluten Werte nach

$$(18)\qquad \frac{R}{A_1}\frac{1}{m_1\omega}>\frac{k_1}{m_1}+\frac{k_2}{m_2}\frac{\omega_{10}{}^2-\omega^2}{\omega_{20}{}^2-\omega^2}.$$

Diese Bedingung wird um so besser erfüllt, je kleiner A_1 ist. Je mehr A_1 wächst, desto mehr nimmt das (positive) λ ab und für einen bestimmten Wert von A_1 geht das Ungleichheitszeichen von (18) in das Gleichheitszeichen über. Dieser Wert von A_1 ist der des stationären Zustandes, was

1) Wie die Kurven für $K^2=0$ in Fig. 3.

man durch Vergleich mit Gleichung (5) (II) bestätigt findet. Ist die Amplitude größer als die dem stationären Zustande entsprechende, so wird λ negativ; die stationäre Amplitude ist also in dem Sinne *stabil*, daß sie nach Vergrößerung bzw. Verkleinerung sich von selbst wieder herstellt.

Ob bei gegebener kleiner Anfangsamplitude die eine oder die andere Schwingung sich zum stationären Zustande aufschaukelt, hängt offenbar davon ab, für welche der Schwingungen der obige Ausdruck den größeren Wert erreicht; diese wird schneller anwachsen und schließlich allein übrig bleiben.

Damit λ möglich groß wird, muß $|\omega^2 - \omega_{10}^2| < |\omega^2 - \omega_{20}^2|$ sein. Figg. 1—3 zeigen, daß für die schnellere Schwingung ($\omega^2 > \omega_{10}^2$ und ω_{20}^2) $|\omega^2 - \omega_{10}^2| < |\omega^2 - \omega_{20}^2|$ ist für alle Werte von ω_{20}^2, welche zwischen $\omega_{20}^2 = 0$ und $\omega_{20}^2 = \omega_{10}^2$ liegen. In diesem Intervall ist für die langsamere Schwingung $|\omega^2 = \omega_{10}^2| > |\omega^2 - \omega_{20}^2|$; in diesem Intervall wird also stets die schnellere Schwingung entstehen. Sobald ω_{20}^2 den Wert ω_{10}^2 überschreitet, wird für die *schnellere* Schwingung $|\omega^2 - \omega_{10}^2| > |\omega^2 - \omega_{20}^2|$; umgekehrt für die *langsamere*; in diesem Intervall wird also stets die langsamere Schwingung entstehen.

Wir erhalten also folgende Regel für das *Entstehen* der Schwingungen: Ändert man die Abstimmung des II. Pendels, so entsteht für $0 < \omega_{20}^2 < \omega_{10}^2$ die schnellere Schwingung, für $\omega_{10}^2 < \omega_{20}^2 < \infty$ die langsamere. Dabei wird vorausgesetzt, daß vor jeder Änderung der Abstimmung die Pendel wieder zu Ruhe gekommen sind. Ändert man die Abstimmung, während Schwingungen mit stationärer Amplitude vorhanden sind, so kann man die schnellere Schwingung über den Resonanzpunkt hinauf, die langsamere unter den Resonanzpunkt hinab„ziehen". Diese über oder unter den Resonzpunkt gezogenen Schwingungen entstehen aber nicht von selber aus kleinen Amplituden.

Führt man die auf den letzten Seiten für die Anregung durch das erste Pendel ausgeführte Rechnung für Anregung durch das zweite Pendel durch, so erhält man statt der Gleichung (18)

$$(19) \qquad \frac{R}{A_2} \frac{1}{m_1 m_2 \omega} \frac{1}{\omega_{20}^2 - \omega_2} > \frac{k_1}{m_1} + \frac{k_2}{m_2} \frac{\omega_{10}^2 - \omega^2}{\omega_{20}^2 - \omega^2}.$$

Das führt zu derselben Forderung wie sie oben bei der Frage, wann eine stationäre Schwingung bei dieser Anregung

unterhalten werden kann, nämlich daß für $\omega_{20}^2 \gtrless \omega^2$ auch $\frac{R}{A_2} \gtrless 0$ sein muß. Bei Anregung durch das zweite Pendel kann also die zweite Schwingung ohne Umschaltung der Anregungsspulen nicht nur nicht unterhalten werden, sondern kann auch nicht von selber entstehen.

II. Röhrensender mit Zwischenkreis.

8. *Die Differentialgleichungen.* Die Differentialgleichungen für diesen Fall lauten:

$$(20)\quad \begin{cases} L_1 i_L'' + R_1 i_L' + \frac{1}{C_1} i_L = -L_{12} i_2'' + \frac{1}{C_1} i_a \\ L_2 i_L'' + R_2 i_2' + \frac{1}{C_1} i_2 = -L_{12} i_L'' ; \end{cases}$$

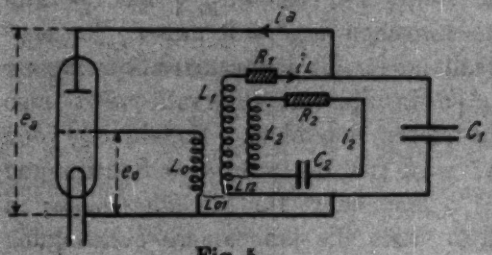


Fig. 5.

sie unterscheiden sich von den entsprechenden Gleichungen für die gekoppelten Pendel nur dadurch, daß hier statt der Kraftkoppelung Beschleunigungskoppelung auftritt. An Stelle der bei den Pendeln auftretenden $f(t)$ haben wir i_a; während aber $f(t)$ in seiner Amplitude dort als unabhängig von den schwingenden Systemen eingeführt wurde, ist jetzt die Größe i_a von i_L und i_2 abhängig. Es ist nämlich [1])

$$(21)\quad \begin{cases} i_a = S e_0 + \frac{1}{R_i} e_a, \quad e_0 = -L_{01} i_L' ; \quad e_a = -L_1' i_L' - R_1 i_L , \\ \text{also} \quad i_a = -\left(S L_{01} + \frac{L_1}{R_i}\right) i_L' - \frac{R_1}{R_i} i_L . \end{cases}$$

Die Elimination von i_2 aus den Gleichungen (20) liefert die Differentialgleichung 4. Ordnung:

$$\left[\varkappa^2 = \frac{L_{12}^2}{L_1 L_2} ; \quad \omega_{10}^2 = \frac{1}{L_1 C_1} ; \quad \omega_{20}^2 = \frac{1}{L_2 C_2}\right]$$

$$(22)\quad \begin{cases} i_L''' (1-\varkappa^2) + i_L'' \left(\frac{R_1}{L_1} + \frac{R_2}{L_2}\right) + i_L'' \left(\omega_{10}^2 + \omega_{20}^2 + \frac{R_1 R_2}{L_1 L_2}\right) \\ \qquad + i_L' \left(\omega_{10}^2 \frac{R_2}{L_2} + \omega_{20}^2 \frac{R_1}{L_1}\right) + i_L \omega_{10}^2 \omega_{20}^2 \\ \qquad = \omega_{10}^2 \left[i_a'' + \frac{R_2}{L_2} i_a' + \omega_{20}^2 i_a\right]. \end{cases}$$

1) Vgl. z. B. H. Barkhausen, Jahrb. d. drahtl. Tel. 14. S. 27. 1919; Vallauri, Jahrb. d. drahtl. Tel. 12. S. 349. 1917.

9. *Lösung für den stationären Zustand; Rückkoppelung vom Primärkreise aus.* Diese Gleichung entspricht genau der Gleichung (4), die für den Fall der gekoppelten Pendel abgeleitet war. Wenn wir aber jetzt statt i_a den Wert der Gleichung (21) einführen, so erhalten wir auf der rechten Seite statt der Differentialquotienten von i_a Differentialquotienten von i_L; diese könnte man mit den entsprechenden Gliedern der linken Seite zusammenfassen und erhielte dann eine Differentialgleichung ohne 2. Glied, deren Lösung also scheinbar eine Schwingung von beliebiger, unbestimmter Amplitude wäre.[1] Daß die Amplitude aber wenigstens für den stationären Fall der ungedämpften Schwingung mit konstanter Amplitude nicht unbestimmt ist, erkennt man leicht, wenn man den Ansatz $i_L = A_1 e^{i\omega t}$ macht. Dann zerfällt durch Trennung des Reellen vom Imaginären die Gleichung (22) in 2 getrennte Gleichungen:

$$(23)\quad \begin{cases} \text{(I)}\ \ \omega^4(1-\varkappa^2) - \omega^2\left(\omega_{10}^2 + \omega_{20}^2 + \dfrac{R_1 R_2}{L_1 L_2}\right) + \omega_{10}^2\omega_{20}^2 \\ \qquad = \omega_{10}^2\left[(\omega^2 - \omega_{20}^2)\dfrac{R_1}{R_i} + \dfrac{R_2}{L_2}\omega^2\left(\mathcal{S}L_{01} + \dfrac{L_1}{R_i}\right)\right] \\ \text{(II)}\ \ \dfrac{R_1}{L_1}(\omega_{20}^2 - \omega^2) + \dfrac{R_2}{L_2}(\omega_{10}^2 - \omega^2) \\ \qquad = \omega_{10}^2\left[(\omega^2 - \omega_{20}^2)\left(\mathcal{S}L_{01} + \dfrac{L_1}{R_i}\right) - \dfrac{R_1}{R_i}\dfrac{R_2}{L_2}\right]. \end{cases}$$

Wären nun $\mathcal{S}$ und R_i konstante Größen, so wäre in diesen beiden Gleichungen allein ω^2 unbekannt und durch die beiden Gleichungen überbestimmt. Tatsächlich liegen die Verhältnisse aber so, daß $\mathcal{S}$ und R_i, soweit diese Größen für den Fall überhaupt noch (als Äquivalentwerte) definiert sind, von Gitterpotential e_g und Anodenenpotential e_a abhängen, also auch von der Amplitude von i_L und von ω. Es kommen also in den Gleichungen (I) und (II) außer ω^2 noch $\mathcal{S}$ und R_i als Funktionen von Amplitude und Frequenz vor. Kennt man diese Funktionen, so reichen die beiden Gleichungen (I) und (II) gerade wieder wie früher aus, die beiden Größen ω^2 und A_1 zu bestimmen, womit wieder alles erledigt wäre. Kennt man $\mathcal{S}$ und R_i als Funktionen von A_1 und ω^2 nicht, so würden die beiden Gleichungen nicht zur Bestimmung der 3 Größen ω^2, $\mathcal{S}$, R_i, ausreichen; man müßte noch eine weitere Gleichung

1) K. Heegner, Diss. Jena 1920. S. 4.

hinzunehmen. Es läge nahe, als solche die Beziehung[1]) $S R_i D = 1$ zu verwenden, wenn es sicher wäre, daß der Durchgriff D unter den hier betrachteten Verhältnissen eine durch die geometrischen Verhältnisse der Röhre bestimmte Konstante wäre. Messungen darüber liegen meines Wissens nicht vor, und es ist sehr unwahrscheinlich, daß sie Konstanz von D ergeben würden. Unter diesen Umständen ist es am praktischsten, zunächst aus Gleichung (II) $S L_{01} + \frac{L_1}{R_i}$ zu berechnen und in (I) einzusetzen. So entsteht die Gleichung:

$$(24)\quad \left\{ \left[\omega_{10}^2 \left(1 + \frac{R_1}{R_i}\right) - \omega^2 \right] \left[(\omega_{20}^2 - \omega^2)^2 + \left(\frac{R_2}{L_2}\right)^2 \omega^2 \right] - \varkappa^2 \omega^4 (\omega_{20}^2 - \omega^2) = 0 . \right.$$

Da man nun den Widerstand R_1 im Zwischenkreis immer möglichst klein machen wird (Größenordnung 1 Ohm), R_i aber von der Größenordnung 10^3 bis 10^4 Ohm sein wird, so wird $\frac{R_1}{R_i} \omega_{10}^2$ gegen $\omega_{10}^2 - \omega^2$ zu vernachlässigen sein; ev. könnte es berücksichtigt werden dadurch, daß man statt der Eigenfrequenz ω_{10}^2 eine etwas abgeänderte $\omega_{10}^2 \left(1 + \frac{R_1}{R_i}\right)$ einführt. In der so entstehenden Gleichung

$$(25)\quad (\omega_{10}^2 - \omega^2) \left[(\omega_{20}^2 - \omega^2)^2 + \left(\frac{R_2}{L_2}\right)^2 \omega^2 \right] - \varkappa^2 \omega^4 (\omega_{20}^2 - \omega^2) = 0$$

steckt außer dieser kleinen Korrektion wegen des R_i keinerlei Vernachlässigung bezüglich der Koppelung und der Dämpfung mehr, sie muß also für beliebig kleine und beliebig große $\varkappa^2$ und $\left(\frac{R_2}{L_2}\right)^2$ gültig sein.

14. *Diskussion der Gleichung für die Koppelungsfrequenzen.* Zur Diskussion führen wir wieder wie beim Fall der gekoppelten Pendel die Abkürzungen

$$\frac{\omega^2}{\omega_{10}^2} = \Omega^2; \quad \frac{\omega_{20}^2}{\omega_{10}^2} = \Omega_{20}^2; \quad \frac{(R_2/L_2)^2}{\omega_{10}^2} = K^2$$

ein; lösen wir wieder statt nach ω^2 nach ω_{20}^2 auf, so erhalten wir die Gleichung:

$$(26)\quad \Omega_{20}^2 - \Omega^2 = \frac{1}{2} \frac{\varkappa^2 \Omega^4}{1 - \Omega^2} \pm \sqrt{- K^2 \Omega^2 + \left(\frac{1}{2} \frac{\varkappa^2 \Omega^4}{1 - \Omega^2} \right)^2} .$$

1) H. Barkhausen, Jahrb. d. drahtl. Tel. 14. S. 37. 1919.

Diese Gleichung ist ganz ähnlich gebaut, wie die entsprechende (Gleichung 8) für die Pendelschwingungen. Die daraus berechnete Kurve für die Schwingungszahlen als Funktion der Eigenschwingungszahlen des Sekundärkreises ist für verchiedene Werte von Koppelung und Dämpfung in Fig. 6 und 7 gezeichnet. Man erkennt, daß es für kleine Dämpfungen

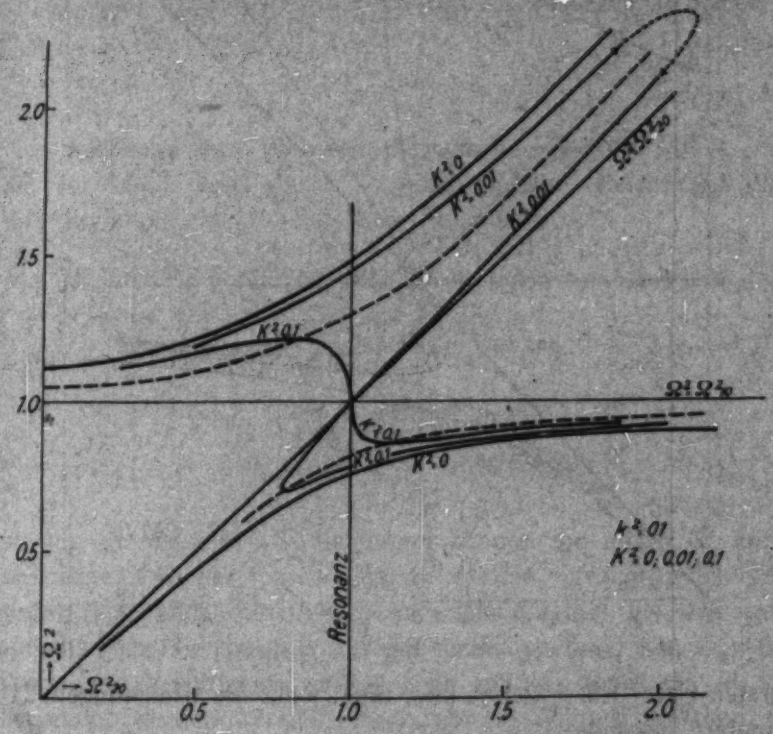


Fig. 6.

auch hier einen rückläufigen Teil der Kurve gibt, und kann alle Betrachtungen der Ziffer 3 auf diesen Fall übertragen. Insbesondere gibt es auch hier bei der Abstimmung Sprungstellen für die Schwingungszahlen und Gelegenheit zum Ziehen. Auf die Bedingungen für das Auftreten der Schwingungen wird später noch eingegangen werden. (Ziffer 13.)

11. *Rückkoppelung vom Sekundärkreise aus.*[1]) Hier gelten zunächst dieselben Differentialgleichungen (28) wie für den

1) H. Vogel u. M. Wien, Ann. d. Phys. 62. S. 663. 1920.

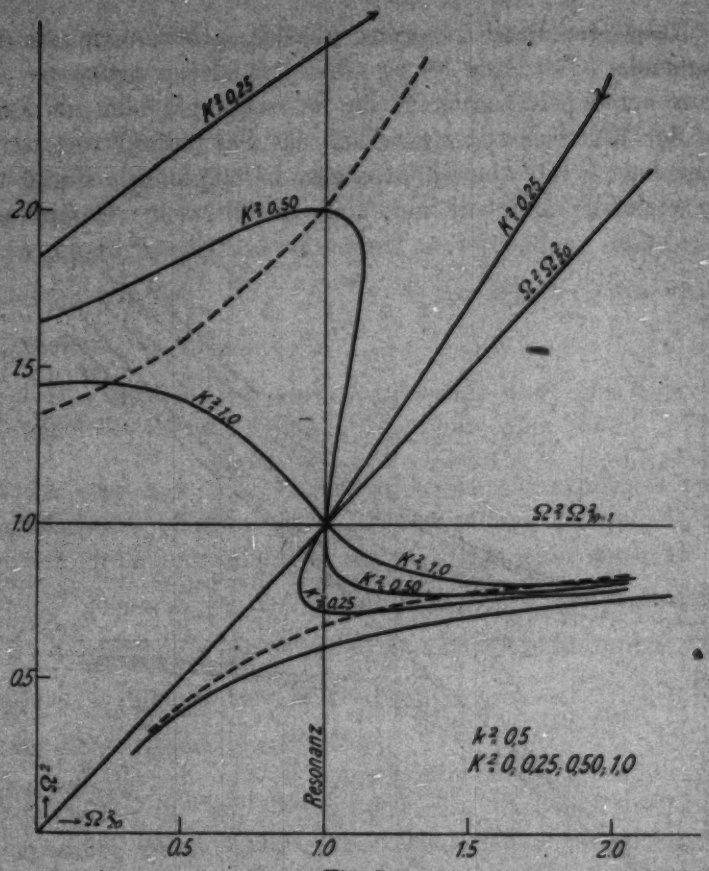


Fig. 7.

ersten Fall. Für i_a gelten aber nicht mehr die Gleichungen (21), sondern folgende:

$$(27)\quad \begin{cases} i_a = S e_0 + \frac{1}{R_i} e_a; \quad e_0 = -L_{02} i_2'; \quad e_a = -L_1 i_L' - R_1 i_L, \\ \text{also:} \quad i_a = -S L_{02} i_2' - \frac{L_1}{R_i} i_L' - \frac{R_1}{R_i} i_L; \end{cases}$$

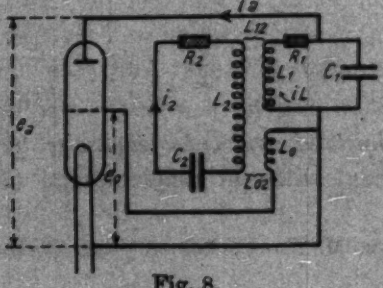


Fig. 8.

Eliminiert man i_L aus den Gleichungen (20) und (27), so erhält man:

$$(28)\quad \begin{cases} i_2'''' (1-x^2) + i_2''' \left(\frac{R_1}{L_1} + \frac{R_2}{L_2}\right) + i_2'' \left(\omega_{10}^2 + \omega_{20}^2 + \frac{R_1 R_2}{L_1 L_2}\right) \\ \qquad + i_2' \left(\omega_{20}^2 \frac{R_1}{L_1} + \omega_{10}^2 \frac{R_2}{L_2}\right) + i_2 \omega_{10}^2 \omega_{20}^2 = - \frac{L_{12}}{L_1 L_2 C_1} i_a'' \\ \text{und } i_a'' = - S L_{02} i_2''' + \frac{L_1 L_2}{R_i L_{12}} i_2''' + \frac{L_1}{R_i} \frac{R_2}{L_{12}} i_2'' \\ \qquad + \frac{L_1}{R_i} \frac{1}{C_2 L_{12}} i_2' + \frac{R_1}{R_i} \frac{L_2}{L_{12}} i_2'' + \frac{R_1 R_2}{R_i L_{12}} i_2' + \frac{R_1}{R_i} \frac{1}{C_2 L_{12}} i_2 . \end{cases}$$

Setzt man für i_2 eine rein periodische Funktion $i_2 = A_2 e^{i\omega t}$ an, so erhält man durch Vereinigung der Gleichungen (28) und Trennung des Reellen vom Imaginären:

$$(29)\quad \begin{cases} \text{(I)} & \omega^4 (1-x^2) - \omega^2 \left(\omega_{10}^2 + \omega_{20}^2 + \frac{R_1 R_2}{L_1 L_2}\right) + \omega_{10}^2 \omega_{20}^2 \\ & \qquad = \frac{L_1}{R_i} \left(\frac{R_1}{L_1} + \frac{R_2}{L_2}\right) \omega^2 \omega_{10}^2 - \frac{R_1}{R_i} \omega_{10}^2 \omega_{20}^2 , \\ \text{(II)} & \frac{R_1}{L_1} (\omega_{20}^2 - \omega^2) + \frac{R_2}{L_2} (\omega_{10}^2 - \omega^2) \\ & \qquad = - \left(S \frac{L_{02} L_{12}}{L_2} + \frac{L_1}{R_i} \frac{\omega_{20}^2 - \omega^2}{\omega^2}\right) \omega^2 \omega_{10}^2 - \frac{R_1}{R_i} \frac{R_2}{L_2} \omega_{10}^2 . \end{cases}$$

In diesen beiden Gleichungen können die mit R_1/R_i multiplizierten Glieder vernachlässigt werden; grundsätzlich bestehen hier aber dieselben Schwierigkeiten, die bei den entsprechenden Gleichungen für die Rückkoppelung vom Primärkreise aus besprochen wurden. Es müßte, damit ω^2, R_i, S berechnet werden könnten, noch eine Beziehung zwischen R_i und S hinzugenommen werden, oder R_i und S als Funktionen von i_2 bekannt sein. Praktisch wird die Lösung jedoch dadurch wesentlich einfacher, daß in der Gleichung (I) auch das mit L_1/R_i multiplizierte Glied im allgemeinen vernachlässigt werden kann, allenfalls durch eine geringe Vergrößerung, die allerdings von ω^2 abhinge, des Dämpfungsgliedes $\frac{R_1}{L_1} \frac{R_2}{L_2}$ berücksichtigt werden könnte. Dadurch kann aber der Charakter der Lösungen der Gleichung (I) gegenüber denjenigen, welche man erhält, wenn man die rechte Seite = 0 setzt, nicht geändert werden. Wir schreiben jetzt also statt der Gleichungen (29) mit guter Annäherung

$$(30)\quad \begin{cases} \text{(I)} & \omega^4(1-x^2)-\omega^2\left(\omega_{10}^2+\omega_{20}^2+\dfrac{R_1R_2}{L_1L_2}\right)+\omega_{10}^2\omega_{20}^2=0, \\ \text{(II)} & \dfrac{R_1}{L_1}(\omega_{20}^2-\omega^2)+\dfrac{R_2}{L_2}(\omega_{10}^2-\omega^2) \\ & \qquad =-\left(S\dfrac{L_{02}L_{12}}{L_2}+\dfrac{L_1}{R_i}\dfrac{\omega_{20}^2-\omega^2}{\omega^2}\right)\omega^2\omega_{10}^2. \end{cases}$$

Dann ist aber die Schwingungszahl durch die Gleichung (I) allein schon gegeben und Gleichung (II) dient nur noch dazu, die Beziehung zwischen den Kreiskonstanten und den Röhrenkonstanten S und R_i aufzustellen, welche erfüllt sein muß, damit die nach (I) möglichen Schwingungen auch wirklich mit konstanter Amplitude erhalten bleiben können.

12. *Diskussion der Gleichung für die Koppelungsfrequenzen.* Die Gleichung (I) kann wieder wie die entsprechende der Gleichungen (11) direkt für ω^2 gelöst werden. Die daraus berechnete Abhängigkeit der Schwingungszahlen ω^2 von der Eigenfrequenz ω_{20}^2 des Sekundärkreises hat denselben Charakter wie bei den gekoppelten Pendeln. Vgl. dazu Fig. 3. Auch hier gibt es, wie in Ziffer 5, zwei nicht zusammenhängende Kurvenzweige, von denen der eine Schwingungszahlen, die größer, der andere solche, die kleiner sind als ω_{10}^2 und ω_{20}^2 umfaßt.

13. *Können die unter 10. und 12. diskutierten Schwingungen immer auftreten? Bedingungen dafür.* Die Beantwortung dieser Frage ist hier etwas schwieriger als bei den Pendelschwingungen. Wir knüpfen wieder wie bei diesen an die Gleichung (II) an. Diese lautet für den Fall der Gitterrückkoppelung vom Primärkreise aus [Gleichung (23) nach leichter Umformung]

$$(31)\quad \frac{R_1}{L_1}+\frac{R_2}{L_2}\frac{\omega_{10}^2-\omega^2}{\omega_{20}^2-\omega^2}=-\omega_{10}^2\left(SL_{01}+\frac{L_1}{R_i}\right)-\frac{\omega_{10}^2}{\omega_{20}^2-\omega^2}\frac{R_1}{R_i}\frac{R_2}{L_2}.$$

Hier kann wieder wegen der Kleinheit von R_1/R_i das zweite Glied der rechten Seite vernachlässigt werden, so daß die zu diskutierende Gleichung die Form erhält

$$(32)\qquad \frac{R_1}{L_1}+\frac{R_2}{L_2}\frac{\omega_{10}^2-\omega^2}{\omega_{20}^2-\omega^2}=-\omega_{10}^2\left(SL_{01}+\frac{L_1}{R_i}\right).$$

Die Analogie mit Gleichung (12) liegt auf der Hand. Die linke Seite ist wieder stets positiv, damit es auch die rechte wird, muß $L_{01}<0$ sein, d. h. die Gitterkoppelungsspule im richtigen Sinn gewickelt sein, und außerdem $|L_{01}|>\dfrac{L_1}{R_iS}$. Das allein

genügt aber noch nicht: Bei den gekoppelten Pendeln trat auf der rechten Seite der entsprechenden Gleichung (12) die Amplitude A_1 auf, die physikalisch irgendwelchen Einschränkungen nicht unterworfen ist, und die so gewählt werden konnte — sie stellt sich von selbst auf diesen Wert ein —, daß die rechte Seite für beliebige Werte von ω^2 gleich der linken wird. Hier tritt statt dessen als wesentlich die Steilheit der Charakteristik auf, die nicht unbeschränkt variierbar ist. Es muß also der Wert von S bzw. von $\left(S L_{01} + \frac{L_1}{R_i}\right)$, den die Gleichung (32) für ein bestimmtes ω^2 fordert, auch physikalisch möglich sein. Der größte Wert, den S annehmen kann, ist derjenige, welcher sich aus den üblichen Messungen der Gleichstromcharakteristik von Senderöhren ergibt. Kleinere Werte sind bei größeren Amplituden der Gitterspannung wohl möglich[1]), größere aber nicht. Der Röhrensender kann also nur schwingen, wenn der aus (32) berechnete Wert von $\left(S L_{01} + \frac{L_1}{R_i}\right)$ physikalisch möglich ist, was aus ausgedehnten Messungen von Charakteristiken festgestellt werden kann. Ist das für alle Punkte der Kurve Fig. 6 oder 7 der Fall, so erfolgen die Sprünge der Schwingungszahlen in ganz derselben Weise, wie bei den Pendeln beschrieben wurde; wenn nicht, so kann der Fall eintreten, daß die Schwingungszahlkurven nicht bis zu den Umkehrpunkten durchlaufen werden können, sondern die Sprünge schon früher eintreten, eventuell sind Schwingungen überhaupt nicht möglich, nämlich dann, wenn der kleinste Wert, den die linke Seite für irgendein mögliches ω^2 annehmen kann, schon größer ist, als der Wert, den die rechte Seite annimmt, wenn man dort die gewöhnlichen aus den üblichen Messungen ermittelten Werte von S und R_i einsetzt.

Für den Fall der Rückkoppelung vom Sekundärkreise aus haben wir die Gleichung (30 II) zu betrachten. Sie lautet nach einfacher Umformung

$$(33)\quad \frac{R_1}{L_1} + \frac{R_2}{L_2}\,\frac{\omega_{10}^2 - \omega^2}{\omega_{20}^2 - \omega^2} = -\,S\,\frac{L_{02}\,L_{12}}{L_2}\,\omega_{10}^2\,\frac{\omega^2}{\omega_{20}^2 - \omega^2} - \frac{L_1}{R_i}\,\omega_{10}^2$$

---

1) Vgl. dazu F. Harms, Jahrb. d. drahtl. Tel. 15. S. 442. 1920.

Das zweite Glied der rechten Seite bringen wir auf die linke Seite hinüber, diese ist dann wieder stets positiv. Damit die rechte Seite positiv wird, muß also $-\frac{L_{02} L_{12}}{\omega_{20}^2 - \omega^2} > 0$ sein. Oder es muß sein für $\omega_{20}^2 \gtrless \omega^2$ das Produkt $L_{02} \cdot L_{12} \lessgtr 0$. Das Vorzeichen des Produktes hängt aber nur ab von dem Wicklungssinn der Spulen, welche die induktive Koppelung zwischen Sekundärkreis und Gitterkreis (L_{02}) und zwischen Sekundärkreis und Primärkreis (L_{12}) herstellen. Ist der Wickelungssinn einmal gewählt, z. B. so daß $L_{02} \cdot L_{12} < 0$ ist, so sind nur die Schwingungen möglich, für welche $\omega_{20}^2 > \omega^2$ ist, also die langsameren Schwingungen. Diese allein können bei dieser Schaltung in konstanter Amplitude beständig sein. Will man die schnelleren Schwingungen haben, so muß man die Enden einer der beiden Koppelungsspulen (L_{02} oder L_{12}) vertauschen und dann sind bei dieser Schaltung nur diese schnelleren Schwingungen möglich. Diese Tatsache ist, wie bereits erwähnt, von H. Vogel und M. Wien[1]) experimentell gefunden worden; sie haben zwar nur den Wickelungssinn der Rückkoppelungsspule vertauscht, man kann aber natürlich ebensogut diese Veränderung an der Koppelung zwischen Primär- und Sekundärkreis (L_{12}) vornehmen. Auch hier gilt bezüglich der Möglichkeit der Schwingungen überhaupt dasselbe, was oben bei der Rückkoppelung vom Primärkreis aus über die Röhrenkonstanten gesagt wurde.

14. *Bestimmung der Abreißstellen der Schwingungen aus den für kleine Amplituden durch Gleichstrommessungen ermittelten Röhrenkonstanten.* Wie bereits erwähnt (S. 47), brauchen die Stellen, an welchen beim Röhrensender die Schwingungen aussetzen, nicht mit den Umkehrstellen der Kurven in Fig. 6 und 7 zusammenfallen. Wir betrachten hier nur die Koppelung vom Primärkreise aus. Für diesen Fall muß die Gleichung (32 II) erfüllt sein.

$$(34) \qquad \frac{R_1}{L_1} + \frac{R_2}{L_2} \frac{\omega_{10}^2 - \omega^2}{\omega_{20}^2 - \omega^2} \gtrless \left(S L_{01} + \frac{L_1}{R_i} \right) \omega_{10}^2 .$$

Der größte Wert, den die rechte Seite annehmen kann, ist der, welchen man erhält, wenn man für S und R_i die nor-

1) H. Vogel u. M. Wien, Ann. d. Phys. 62. S. 663. 1920.

malen Werte einsetzt; wir wollen diesen größten Wert mit $\omega_{01}^2 \mathfrak{S}_{max}$ bezeichnen. Die Schwingungen müssen aussetzen, wenn die linke Seite größer als dieser Maximalwert ist. In dem Beispiel $\varkappa^2 = 0{,}1$; $K^2 = 0{,}01$ der Fig. 6 ist nun z. B.

für $\omega_{20}^2 = 0$	$\frac{\omega_{10}^2 - \omega^2}{\omega_{20}^2 - \omega^2} = \frac{0{,}11}{1{,}11} = 0{,}1$	
$\omega_{20}^2 = 1$	$\frac{0{,}44}{0{,}44} = 1{,}0$	
$\omega_{20}^2 = 1{,}5$	$\frac{0{,}85}{0{,}85} = 2{,}3$	

und das Verhältnis $\frac{\omega_{10}^2 - \omega^2}{\omega_{20}^2 - \omega^2}$ wächst, wenn man an der Kurve für Ω^2 entlang geht, weiter bis zu einem Maximum, welches auf dem rückläufigen Aste an der Resonanzstelle erreicht wird. Schwingungen sind nur möglich, so lange die linke Seite von (34) kleiner bleibt als $\omega_{10}^2 \mathfrak{S}_{max}$; wird dieser Wert durch Veränderung von ω_{20}^2 und damit ω^2 erreicht, so werden die Amplituden im Primärkreise sehr klein ($\mathfrak{S}$ ist ja der Wert von $\delta L_{01} + \frac{L_1}{R i}$ bei kleinen Amplituden im Primärkreise) und die Schwingungen brechen bei Überschreitung dieser Stelle ab. Die Amplitude im Sekundärkreise kann dabei noch beträchtlich sein.

Würzburg, im Juli 1921.

(Eingegangen 23. August 1921.)

3. *Über die Ionisation in der Geißlerentladung; von Erich Rumpf.*

Inhaltsübersicht: § 1. Einleitung, Ziele der Arbeit, Literatur. § 2. Untersuchungsmethode und Versuchsanordnung. § 3. Einige unmittelbare Versuchsergebnisse. § 4. Berechnung der Halbwertszeit. § 5. Überlegungen, betreffend Sättigung und Verteilung der Ionen über den Rohrquerschnitt. § 6. Berechnung der Ionendichte und Wiedervereinigungskonstante. § 7. Zusammenfassung.

§ 1. Um die Ionisationsvorgänge in der Geißlerentladung klarzulegen, schien es mir wünschenswert, Untersuchungen über das Abklingen der Ionisation nach dem Öffnen des Entladungsstromes anzustellen.

Es war zu erwarten, daß hierdurch besonders zwei Fragen beantwortet werden können: die Frage nach der Wiedervereinigungskonstante bei niederem Druck und die Frage nach der Ionendichte in der Geißlerentladung. Überdies hoffte ich noch, über die Ionendiffusion in der Geißlerentladung Aufschluß zu erhalten.

Die Wiedervereinigungskonstante bei verschiedenen Drucken ist nur in Arbeiten von McClung[1]) (95 mm Hg bis 3 Atmospären) und P. Langevin[2]) (152 mm Hg bis 5 Atmosphären) behandelt. McClung fand vollkommene Unabhängigkeit der Wiedervereinigungskonstante vom Druck, weil er bei seinen Untersuchungen den Ionenverlust durch Diffusion vernachlässigte. Langevin hingegen fand (unter Berücksichtigung der Diffusion) die Wiedervereinigungskonstante angenähert proportional dem Druck, wenigstens bei Drucken unter einer Atmosphäre, ein Ergebnis, das er nach rechnerischen Überlegungen erwartet hatte. Für geringere Drucke als 152 mm Hg liegen keine guten Beobachtungen der Wiedervereinigungskonstante vor.

1) McClung, Phil. Mag. (6) 3. S. 238. 1902.

2) P. Langevin, Ann. d. Chim. et de Phys. (7) 28. S. 433. 1903 und Compt. rend. 137. S. 177. 1903.

Für tiefere Drucke (bis herunter zu 75 mm Hg) hat Langevin[1]) nur Beobachtungen über die Ionenbeweglichkeiten k_1 und k_2 der positiven und negativen Ionen angestellt, die nach ihm mit der Wiedervereinigungskonstante durch die Formel

$$\alpha = 4\pi e(k_1 + k_2)b \tag{1}$$

zusammenhängen, worin b den Bruchteil von Zusammenstößen bedeutet, der zu Wiedervereinigung führt. Er fand, daß die Ionenbeweglichkeit, die bei höheren Druckgebieten dem Druck umgekehrt proportional ist, bei niederen Druckgebieten diesem Verhalten nicht mehr entspricht, sondern stärker wächst als der Druck fällt. Weiter scheint nach Langevin gerade bei niederen Drucken b proportional dem Quadrat des Druckes zu sein (beobachtet allerdings nur bis 152 mm Hg). Daraus läßt sich der Schluß ziehen, daß bei niedrigen Drucken die Wiedervereinigungskonstante auch nicht mehr proportional dem Druck ist, sondern weniger stark fällt als der Druck. Dies gilt — wegen der unvergleichlich größeren Beweglichkeit — natürlich besonders dann, wenn es sich nicht mehr um Ionen allein, sondern, wie vermutlich in der Geißlerentladung, zum Teil auch um freie Elektronen handelt.

Für die Beobachtung der Wiedervereinigungskontante in der Geißlerentladung ergeben sich wesentliche Schwierigkeiten. Die Langevinsche Differenzmethode läßt sich im Geißlerrohr wohl kaum anwenden; jede Methode aber, die Ähnlichkeit mit der von McClung hat, hat den Nachteil, daß die zeitlichen Ionenverluste durch Diffusion und Wiedervereinigung nicht getrennt beobachtet werden können. Durch Vernachlässigung der Diffusion wurde McClung zur Aussage verleitet, daß die Wiedervereinigungskonstante unabhängig ist vom Druck; denn die Diffusion steigt mit der Verdünnung des Gases ebenso stark, als die Wiedervereinigung abnimmt, wodurch der gesamte Ionenverlust bei geringen Ionendichten (Ionisation durch Röntgenstrahlen) vom Druck unabhängig wird.

Wenn die Wiedervereinigungskonstante bei niedrigen Drucken gemessen werden soll, so muß man die Versuchs-

1) P. Langevin, Ann. d. Chim. et de Phys. (7) 28. S. 298. 1903 und Compt. rend. 134. S. 646. 1902.

bedingungen so gestalten, daß der Ionenverlust durch Diffusion möglichst heruntergedrückt wird. Das gelingt im Geißlerrohr, wenn man an einer Stelle der Entladung mißt, die möglichst hohe Ionendichte aufweist (denn die Wiedervereinigung ist abhängig vom Quadrat der Ionendichte) und ein möglichst konstantes und geringes Ionengefälle hat (denn die Diffusion ist abhängig vom zweiten Differentialquotienten der Ionendichte nach der Gefällsrichtung). Beide Bedingungen scheinen im Geißlerrohr am besten im auslaufenden Teil des negativen Glimmlichtes erfüllt, dort, wo es in den Faradayschen Dunkelraum übergeht. Überdies müssen die beiden Geißlerelektroden weit voneinander entfernt sein im Vergleich zur freien Weglänge. Dann ist zu erwarten, daß auch durch eine Methode der Untersuchung des Abklingens der Geißlerentladung, die der McClungschen nachgebildet ist, die Wiedervereinigungskonstante sich nicht allzusehr durch die Diffusion gefälscht ergeben würde; mit anderen Worten, daß das Abklingen der Geißlerentladung hauptsächlich durch Ionenwiedervereinigung herbeigeführt wird.

Demnach soll das Abklingen der Geißlerentladung der Formel

$$\frac{d\varrho}{dt} = -\alpha\varrho^2 \tag{2}$$

genügen, worin ϱ die zur Zeit t nach dem Öffnen des Entladungsstromes im Kubikzentimeter vorhandene Anzahl von Ionenpaaren bedeutet. Daraus ergeben sich die bekannten Formeln:

$$\varrho = \frac{\varrho_0}{1+\varrho_0\alpha t} \quad \text{und} \quad T = \frac{1}{\varrho_0\alpha}, \tag{3, 4}$$

worin ϱ_0 die Ionendichte zur Zeit $t = 0$ (Zeit des Öffnens) und T diejenige Zeit bedeutet, in der die anfängliche Ionendichte ϱ_0 auf die Hälfte gesunken ist. Bezeichnet man mit q die Zahl der im Kubikzentimeter sekundlich erzeugten Ionenpaare, so erhält man:

$$q = \alpha\cdot\varrho_0^2 = \varrho_0/T; \tag{5}$$

aus Formel (3) ergibt sich weiter:

$$\alpha = \frac{\varrho_1-\varrho_2}{\varrho_1\varrho_2(t_2-t_1)} \quad \text{und} \quad \varrho = \frac{\varrho_1\varrho_2(t_2-t_1)}{\varrho_2(t_2-t_1)+(\varrho_1-\varrho_2)(t-t_1)}, \tag{6, 7}$$

wenn man die zu den Zeiten t_1 bzw. t_2 vorhandenen Ionendichten ϱ_1 bzw. ϱ_2 einführt. Endlich läßt sich noch berechnen:

$$T = \frac{\varrho_2 t_2 - \varrho_1 t_1}{\varrho_1 - \varrho_2} . \tag{8}$$

Über das Abklingen der Geißlerentladung finden sich in der Literatur wenige Andeutungen: G. C. Schmidt[1]) behauptet, noch 0,025 Sekunden nach dem Öffnen des Entladungsstromes eine beträchtliche Leitfähigkeit in seinem Geißlerrohr gefunden zu haben. Diesen Beobachtungen glaube ich aber wenig Wert beilegen zu sollen, denn ich vermute, daß ihm kapazitative Wirkungen seiner Leitungen ein so langsames Abklingen vorgetäuscht haben, worauf ich noch zurückkommen werde. Ich selbst[2]) habe versucht, aus den von mir gemessenen, sekundlich erzeugten Ionenzahlen und einigen in der Literatur vorhandenen Andeutungen über die im Geißlerrohr im Gleichgewicht befindliche Ionendichte die Halbwertszeit der Geißlerentladung nach Formel (5) zu berechnen und bin dadurch zu $T = 0{,}4 - 3 \cdot 10^{-3}$ Sekunden, nach einer anderen Angabe zu $0{,}3 \cdot 10^{-6}$ Sekunden gekommen. Schließlich findet sich neuerdings in einer Arbeit von F. Skaupy[3]) die Bemerkung, daß eine technische Neonröhre (1 Amp.) innerhalb einer Minute 400mal trägheitslos gelöscht und gezündet werden kann, was Zeitunterschieden von 0,15 Sekunden entspricht, innerhalb derer sich der ganze Vorgang des Zündens und Erlöschens restlos abspielen soll; anscheinend optisch beobachtet.

§ 2. Die Untersuchungsmethode, die ich nunmehr anwendete, hatte, wie schon angedeutet, mit der von McClung eine gewisse Ähnlichkeit.

In ein Geißlerrohr tauchten ein Paar Querelektroden, an die nach variierbaren und meßbaren Zeiten nach der Unterbrechung der Entladungsleitung eine Batterie und ein ballistisches Galvanometer angeschaltet werden konnten. Der Zusammenhang zwischen diesen Zeiten und den im Galvanometer beobachteten Elektrizitätsmengen bildet den Gegenstand der nachfolgenden Untersuchung.

---

1) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. 18. S. 869. 1905.

2) E. Rumpf, Ann. d. Phys. 53. S. 373. 1917 (später mit I bezeichnet).

3) F. Skaupy, Zeitschr. für techn. Phys. 1. S. 191. 1920.

Das benutzte Geißlerrohr habe ich gelegentlich einer anderen Arbeit[1]) beschrieben. An Stelle der drahtförmigen Sonden S kamen nun blechförmige Kupferelektroden von 0,6 mal 4,0 qcm Fläche in 0,53 cm Abstand zur Verwendung, auf kupfernen Zuleitungsdrähten angenietet, die durch die Glimmerscheibe g hindurchgingen. Die Kupferbleche durchquerten das ganze Geißlerrohr und standen so, daß ihre Flächen mit der Rohrachse parallel waren. Weil der Glashohlkonus k_1 leider schief an das Rohr angeblasen war, lagen sie etwas exzentrisch zur Rohrachse; die nähere war etwa 0,1 cm, die andere etwa 0,63 cm von ihr entfernt.

Die Zuleitungen c waren zu einem doppelpoligen Stromschlüssel s geführt, der die Verbindung zur variablen Batterie V von 60, in einigen Fällen von 110 Akkumulatoren und zum Galvanometer G herstellte. Er wird später durch die Fig. 1 noch näher beschrieben werden. Als Galvanometer benutzte ich anfänglich eines mit astatischem Nadelpaar mit objektiver Skalenablesung (1 cm etwa $= 1 \cdot 10^{-8}$ Cb), später ein schon beschriebenes[2]) Drehspuleninstrument, dessen zweite Systemspule durch etwa 10 Ohm geschlossen war; die Ablesung erfolgte durch Fernrohr, 1 cm entsprach $1{,}65 \cdot 10^{-8}$ Cb.

Diese ganze Nebenleitung war sorgfältig isoliert, größtenteils mit sauberem Paraffin; der Stromschlüssel s bestand aus Messing und Hartgummi, der von Zeit zu Zeit mit einer Schellack-Acetonlösung eingerieben wurde.

Die Hauptleitung des Geißlerrohres war in der Hauptsache unverändert geblieben (II, Fig. 1). Nur war zwischen der Batterie B und der Kathodenzuleitung d ein anderer, gleichfalls gut isolierender Stromschlüssel $\ddot{o}$ eingebaut; außerdem hat es sich als notwendig erwiesen, die Hauptleitung an der Anode A zu erden. Zwischen dem Milliamperemeter M und der Anodenerdung wurde noch ein Telephon eingeschaltet.

Die Methode der Untersuchung des Abklingens der Geißlerentladung bestand nun darin, daß der Stromschlüssel $\ddot{o}$ geöffnet und nach einer meßbaren Zeit der Stromschlüssel s geschlossen

1) E. Rumpf, Ann. d. Phys. 59. S. 5. 1919 (Fig. 1, später mit II bezeichnet).

2) E. Rumpf, Ann. d. Phys. 62. S. 173. 1920 (später mit III bezeichnet).

wurde. Je größer der Zeitabstand zwischen dem Öffnen und Schließen der beiden Stromschlüssel gewählt wurde, je mehr das Gas im Geißlerrohr im Augenblick des Anlegens der Batterie V an die Sonden entionisiert war, um so kleinere Elektrizitätsmengen konnten durch die Sonden geschickt werden, um so kleiner wurden die Ausschläge im ballistischen Galvanometer.

Diese verschwanden aber niemals ganz, wenn auch der Zeitabstand noch so groß gewählt wurde (viele Minuten, Betrieb der Stromschlüssel mit der Hand!), sondern behielten von Zeitabständen von Bruchteilen einer Sekunde an einen bestimmten konstanten Wert. Durch solche und andere eingehende Untersuchungen habe ich einwandfrei feststellen können, daß die diesen restlichen Galvanometerausschlägen entsprechenden Elektrizitätsmengen von Aufladungen der in der Nebenleitung unvermeidlichen Kapazitäten herrührten. Daher habe ich diese restlichen Galvanometerausschläge von den durch die abklingende Ionisation hervorgerufenen, die sich nach geringen Bruchteilen einer Sekunde zeigten, abgezogen. Vielleicht wurde G. C. Schmidt durch Nichtbeachtung dieser Aufladungen zu seiner Aussage verleitet, daß 0,025 Sekunden nach dem Öffnen des Entladungsstromes noch beträchtliche Leitfähigkeit im Geißlerrohr zu finden sei. Die strenge Proportionalität seiner Galvanometerausschläge mit den angelegten Spannungen könnte darauf hinweisen.

Das Öffnen und Schließen der beiden Stromschlüssel $\bar{o}$ und s besorgte ein schweres Fallgewicht, das in seiner Ruhelage magnetisch gehalten wurde, nach Unterbrechen des Magnetspulenstromes längs eines Drahtes herunterfiel, dann, nach ungefähr 1 m Fallhöhe die beiden Stromschlüssel betätigte und schließlich in einer Luftdämpfung aufgefangen wurde.

Zum Teil wurden die Versuche mit einem Fallapparat (nach Hiecke) aus dem physikalischen Institut der Universität Innsbruck ausgeführt. Ich benutze gerne die Gelegenheit, Herrn Prof. von Schweidler für die freundliche Überlassung dieses Apparates nochmals zu danken.

Der Stromschlüssel s war als Stromschließer ausgebildet. Nach vielen mühevollen Versuchen mit einpoligen Schaltern entschloß ich mich zu einem doppelpoligen von folgendem Bau,

der sich recht gut bewährte. Der Schalter bestand aus zwei miteinander und mit einem Hebelarm starr verbundenen Hartgummirollen ϱ, von denen eine in Fig. 1 gezeichnet ist. Auf den Hartgummi war ein Messingstück μ aufgeschraubt und mit ihm zu einem flachen Zylinder von 17 mm Durchmesser auf der Drehbank abgedreht, so daß etwa ein Drittel des Umfanges aus Messing bestand. Schräubchen im Messing klemmten das eine Paar von Zuleitungen (z. B. zu den beiden Sonden), bestehend aus leicht biegsamen Metallfäden. Das zweite Paar von Zuleitungen (zum Galvanometer und zur Batterie V) führte zu den kräftigen Messingfedern φ, die an einem Hartgummiklötzchen angeschraubt waren. Die Rollen waren um ihre Achse durch den Hebelarm α drehbar, der durch das Fallgewicht betätigt werden konnte. Stand der Hebelarm horizontal, so berührten die Messingfedern den Hartgummi, die Sonden waren also von Galvanometer und Batterie abgeschaltet. Wenn jedoch das fallende Gewicht den Hebelarm herunterschlug, so glitten die Messingfedern über die gezeichneten Einkerbungen ε im Hartgummi, die zur Verbesserung der Isolation dienten, hinweg und stellten durch die Messingkontakte die leitende Verbindung her: die Batterie war dann mit Sonden und Galvanometer verbunden, wodurch die nach dem Öffnen des Entladungsstromes zwischen den Sondenblechen noch vorhandenen Ionen an die Sonden getrieben wurden, was einen Ausschlag im Galvanometer hervorrief.

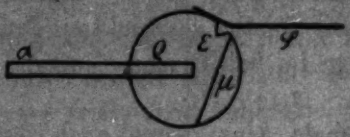


Fig. 1.

Der Stromschlüssel $\ddot{o}$ war als einpoliger Öffner ausgebaut: ein Messinghebelarm mit Platinblech, das durch Federkraft gegen einen Platinstift gedrückt wurde. Das fallende Gewicht schlug den Hebelarm herab, wodurch die Verbindung zwischen Platinblech und Stift gelöst wurde. Der Hebelarm mit dem angelöteten Platinblech war mit der Geißlerkathode verbunden, der Platinstift mit der Batterie B. Vermittels eines Schräubchens war es möglich, das Platinblech mit der Auftreffstelle des geerdeten Fallgewichtes am Hebelarm leitend zu verbinden, oder von dieser zu isolieren; im ersteren Falle wurde Vorsorge getroffen, daß das Fallgewicht den Hebelarm unmittelbar nach

dem Öffnen des Kontaktes gegen eine geerdete Feder drückte, so daß dann die Geißlerkathode im Augenblick des Öffnens des Entladungsstromes — durch das Fallgewicht und (unmittelbar nachher) durch die erwähnte Feder — geerdet war.

Während der Stromschlüssel *s* am Holzmast des Fallapparates fest angeschraubt war, ließ sich der andere Stromschlüssel *ö* durch eine Mikrometerschraube verstellen. Ein Schraubengang betrug 0,73 mm, was bei der Fallhöhe von 100,7 cm einem Zeitunterschied von $1{,}60—1{,}65 \cdot 10^{-4}$ Sekunden entsprach, wie außer durch die Rechnung auch durch Kondensatorentladungen experimentell festgestellt wurde, wobei der Schlüssel *s* durch einen zweiten Öffner ersetzt wurde. Da die Mikrometerschraube zwar eine in 100 Teile geteilte Trommel trug, aber einen merklichen toten Gang hatte, der die Einstellung erschwerte, so waren die kleinsten Zeitunterschiede, die mit Sicherheit eingestellt werden konnten, nur weniges kleiner als 10^{-5} Sekunden.

Einer besonderen Untersuchung, die von Fall zu Fall wiederholt wurde, bedurfte die Einstellung der beiden Stromschlüssel *s* und *ö* auf Gleichzeitigkeit. Zu diesem Zwecke wurden einer Batterie von 8 Volt ein Kondensator von 0,1 Mf. und das Galvanometer parallel geschaltet; dabei war, wie in Fig. 2 zu ersehen, der Schlüssel *ö* zwischen die Batterie und den Kondensator, der Schlüssel *s* zwischen den Kondensator und das Galvanometer gelegt. Unter verschiedenen Möglichkeiten hat sich diese Schaltung am besten bewährt: bei allen Stellungen der Mikrometerschraube, bei denen *ö* früher geöffnet, bevor *s* geschlossen wurde, entlud sich nur die im Kondensator angesammelte Elektrizitätsmenge ($0{,}8 \cdot 10^{-6}$ Cb) durch das Galvanometer; dieses zeigte daher bei allen solchen Stellungen der Mikrometerschraube ein und denselben Ausschlag; wurde jedoch der Schlüssel *s* früher betätigt als *ö*, so kam von den Elementen unmittelbar Strom in das Galvanometer, das daher einen um so größeren Ausschlag gab, je größer der Zeitunterschied zwischen dem Schließen und Öffnen von *s* und *ö* war. Auf diese Weise konnte man aus den Galvanometerausschlägen

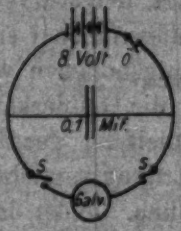


Fig. 2.

und den Schraubenstellungen eine Kurve zeichnen: mit einem mehr oder weniger scharfen Knick, der die Gleichzeitigkeit der Öffnung und Schließung der Stromschlüssel durch das Fallgewicht anzeigte.

Zur Betrachtung des Abklingens der Geißlerentladung mit der Zeit ist die Ermittlung der Ionenzahlen aus den beobachteten Elektrizitätsmengen nicht nötig; hierfür genügt es, die Galvanometerausschläge zu vergleichen, um ein Bild des Vorganges zu bekommen. Zunächst mögen daher Beobachtungen angeführt und soweit behandelt werden, als dies unter alleiniger Annahme der Proportionalität der gemessenen Elektrizitätsmengen mit den Ionendichten möglich ist.

§ 3. Wenn nach der beschriebenen Methode das Abklingen der Ionisation im Geißlerrohr untersucht wird, das heißt, wenn zu verschiedenen Zeiten nach dem Öffnen des Entladungsstromes die Batterie-Galvanometerleitung an die Sonden angelegt wird und die auf diese Weise gewonnenen Elektrizitätsmengen als Ordinaten zu den zugehörigen Zeitabszissen zusammengezeichnet werden, so erhält man Kurven von der Art der Kurven 1 und 2 in Fig. 3. Diese beiden Beobachtungsreihen[1]) sind knapp hintereinander am selben Vormittag aufgenommen worden und unterscheiden sich dadurch, daß bei 1 die Geißlerkathode im Augenblick des Öffnens der Kathodenzuleitung geerdet wurde, während bei 2 die beschriebene Erdungsvorrichtung abgeschaltet war, die Kathode also isoliert blieb. Jeder der eingezeichneten Beobachtungspunkte ist durch mehrere Fallversuche bestimmt (auf jede der Beobachtungsreihen kamen über 50 Fallversuche!); sie schließen sich recht gut zu Kurven zusammen, lassen sich aber nicht durch Formel (3) darstellen.

Im steil abfallenden Teil hat besonders die Kurve 2 vielmehr Ähnlichkeit mit einem logarithmischen Abfall. Das läßt

---

1) Bei diesen wie bei den beiden folgenden Beobachtungsreihen 3 und 4 befand sich der obere Rand der Sondenbleche 3,4 cm von der Geißlerkathode entfernt. Der Entladungsstrom war auf 2,0 Milliamp. gehalten, der Luftdruck im Geißlerrohr betrug rund 0,2 mm Hg, die angelegte Spannung V betrug etwas über 100 Volt, wie aus der der Fig. 3 beigegebenen Tabelle 1 zu ersehen ist.

sich wohl ungezwungen dadurch erklären, daß die in der Kapazität der Kathodenleitung (zwischen Kathode und Stromschlüssel $\ddot{o}$) angesammelte Elektrizitätsmenge die Kathode noch verhältnismäßig längere Zeit auf einem höheren Potential erhält, als der Zündspannung des Geißlerrohrs entspricht. Diese Elektrizitätsmenge entlädt sich durch das ionisierte Gas unter fortwährender Zündung; wird die Zündspannung unterschritten,

Tabelle I.

Beobachtungsverhältnisse:					
Abstand Sonden-Kathode 3,4 cm	1. +	0,17 mm Hg	$V = 102$ Volt	geerdete	Kathode
	2. ×	0,17 bis 0,20	102	ungeerdete	
Entladungsstrom: 2,0 Milliamp.	3. ○	0,19 bis 0,24	104	geerdete	
	4. ✳	0,19 bis 0,20	111	geerdete	
Abstand Kathode-Neg. Glimmlicht: 1,2 bis 1,5 cm	◎	Berechnungspunkte für die ausgez. Kurve			

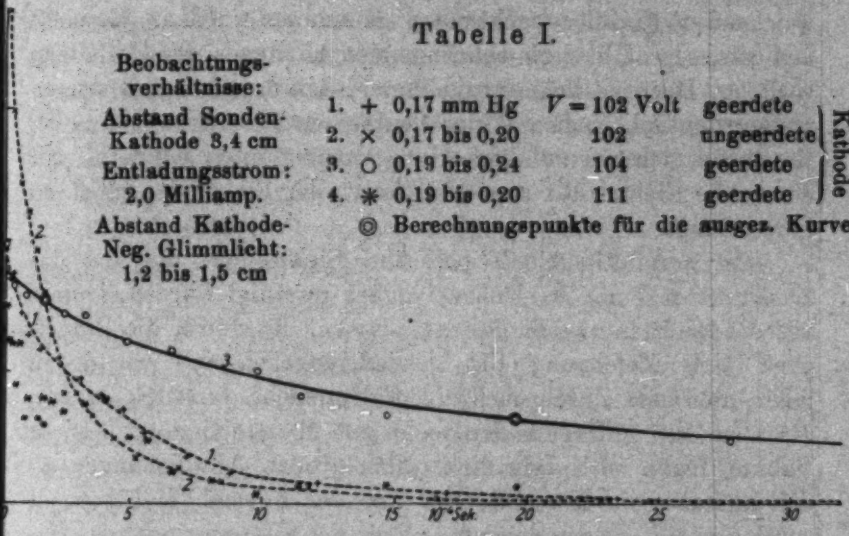


Fig. 8.

so treibt die noch vorhandene Potentialdifferenz zwischen Kathode und Anode die Ionen an diese Elektroden. Diese Vorgänge werden zum Teil vermieden, wenn die Kathode durch das Fallgewicht im Augenblick der Unterbrechung der Spannungszuleitung geerdet wird und mithin auch die Zündspannung sofort verschwindet. Daher liegen die Punkte + der Kurve 1 anfänglich unter der Kurve 2, später aber darüber; denn nunmehr werden die Ionen auch nicht mehr an die Anode und Kathode, die beide geerdet sind, getrieben, sondern verschwinden — bei vernachlässigter Diffusion — nur durch Wiedervereinigung.

Dies ist der Verlauf der Beobachtung mit Elektroden, die noch nicht lange benutzt wurden, nach einiger Zeit der Benutzung zeigen aber die Beobachtungspunkte keinen kurven-

mäßigen Verlauf mehr. Besonders gehen die gewonnenen Beobachtungspunkte dann wirr durcheinander, wenn man Aluminiumelektroden verwendet, die sich durch kurzes Stehen an der feuchten Zimmerluft (auseinandergenommenes Geißlerrohr) mit einer Oxydschicht bedeckt haben. Auf solche Weise sind die durch Sternchen gekennzeichneten Beobachtungswerte gewonnen, die sich nicht zu einer Kurve schließen, trotzdem auch hier Mittelwerte (aus allerdings voneinander recht sehr abweichenden) Einzelbeobachtungen genommen wurden. Es sieht fast aus, als ob hier ein schwingendes Abklingen der Entladung vorläge. Doch ist kaum anzunehmen, daß das Rohr mit seinem außerordentlich großen Widerstand einer Schwingung fähig ist. Es dürfte sich um zufällige Unregelmäßigkeiten handeln, mit denen die Elektrizität aus dem Innern der Elektrodenschichten hervordringt.

Mit sorgfältig blank polierten Elektroden, die vor der Zusammenstellung des Rohres sauber gereinigt wurden, konnte ich die Beobachtungspunkte aufnehmen, die durch die Ringelchen in der Zeichnung (Fig. 3) wiedergegeben sind, von denen jeder abermals durch mehrere Fallversuche ermittelt wurde, die aber nun untereinander recht gut übereinstimmen. Diese Punkte fügen sich mit nicht allzu großen Abweichungen an die ausgezogene Kurve 3, die aus der Formel (7) berechnet wurde unter Zugrundelegung der doppelt umringelten Beobachtungspunkte, mit der angeführten Voraussetzung, daß die gemessenen Elektrizitätsmengen E mit den Ionendichten ϱ proportional sind. Wenn man also ganz reine Elektroden verwendet, so gelingt es, ein Abklingen der Geißlerentladung zu beobachten, das sich recht gut durch Wiedervereinigung allein erklären läßt; durch das gute Zusammenstimmen von Beobachtungspunkten und gerechneter Kurve erscheint demnach die Vernachlässigung der Diffusion gerechtfertigt. Es ist aber sehr schwer, eine solche Beobachtungsreihe durchzuführen. Bedenkt man, daß hierzu eine recht große Zahl von Fallversuchen (etwa 50) notwendig ist, daß während dieser ganzen Zeit Gas und Strom unverändert erhalten bleiben müssen, daß überdies die ganze komplizierte Nebenleitung tadellos isolieren muß und daß während der ganzen Beobachtungsreihe die Nullstellung der Stromschlüssel $\ddot{o}$ und s sich nicht verschieben

darf, so wird es wohl verständlich, daß von vielen angestellten Versuchen eigentlich nur die beschriebene eine Beobachtungsreihe zur Gänze zu Ermittlung der Wiedervereinigungskonstante und zu anderen Berechnungen brauchbar wurde.

Ein bequemes Hilfsmittel zur Erkennung der Schichtenfreiheit der Elektroden bildet das Telephon. Es ist bei einwandfreien Elektroden vollkommen still; man hat dann eben eine stetige Entladung im Geißlerrohr vor sich. Bei älteren Elektroden läßt aber das Telephon Geräusche erkennen, die sich zu mehr oder weniger hohen und lauten Tönen ausbilden, wenn die Schichten dicker werden, wie etwa bei der Beobachtungsreihe 4., die durch Sternchen in der Fig. 3 wiedergegeben ist. Bei solchen Elektroden beobachtet man übrigens auch an der Kathode ein starkes Szintillieren.

Die der Kurve 3 entsprechenden (geringelten) Beobachtungspunkte sind nochmals in der Tabelle II zusammengeschrieben. Hier enthält die erste Senkrechte die Beobachtungszeiten, die zweite die dazugehörigen, ballistisch beobachteten Elektrizitätsmengen (Mittelwerte aus je zwei bis drei Fallversuchen); die beiden im Druck hervorgehobenen Wertepaare entsprechen den in Fig. 3 doppelt umringelten Punkten und wurden zur Berechnung der dritten Senkrechten (identisch mit Kurve 3) benutzt. Die vierte Senkrechte endlich enthält die Differenzen zwischen den beiden vorigen; man erkennt auch hier, daß die Unterschiede nicht sehr groß sind und sicher keinen „Gang" zeigen, daß aber im allgemeinen die berechneten Werte etwas unter den beobachteten liegen; meistens nur um wenige Prozent, in einem einzigen Fall, der aus der Kurve beträchtlich herausfällt, um etwa 13 Proz.

§ 4. Keiner weiteren Annahme als der der Proportionalität der Ionendichten im Geißlerrohr mit den beobachteten Elektrizitätsmengen bedarf die Berechnung der Halbwertszeit T. Sie ergibt sich aus den beiden bisher benutzten (in Fig. 3 doppelt umringelten, in Tabelle II hervorgehobenen) Wertepaaren nach Formel (8) zu

$$T = 11{,}1 \cdot 10^{-4} \text{ Sekunden},$$

eine Zahl, die mit meinen früheren Beobachtungen (S. 53) in gutem Einklang ist. Die Halbwertszeit des Abklingens der

Tabelle II.

t	$E_{beob.}$	$E_{ber.}$	Differenz
0,0	1,96	1,77	+ 0,19
0,163	1,65	1,75	− 0,10
0,815	1,58	1,65	− 0,07
1,625	1,54		
2,45	1,44	1,45	− 0,01
3,25	1,42	1,37	+ 0,05
4,89	1,22	1,23	− 0,01
6,51	1,14	1,11	+ 0,03
9,78	0,89	0,94	− 0,05
11,41	0,81	0,87	− 0,06
14,65	0,66	0,76	− 0,10
19,56	0,64		
27,7	0,48	0,51	− 0,03
37,5	0,38	0,41	− 0,03
10^{-4} Sek.	10^{-8} Cb	10^{-8} Cb	10^{-8} Cb

Geißlerentladung wird aber, wie aus den Kurven der Fig. 3 ersichtlich ist, bedeutend kleiner, wenn das Abklingen durch unreine Elektroden gestört wird, und wesentlich verändert, wenn die Geißlerelektroden im Augenblick der Stromöffnung nicht durch Erdung auf gleiches Potential gebracht werden.

§ 5. Wenn von den beobachteten Elektrizitätsmengen auf die Ionendichten, bzw. auf die Zahl der Ionenpaare zwischen den Sonden geschlossen werden soll, ergibt die verwendete Anordnung zunächst einen Vorteil: wie ich nämlich durch meine Untersuchungen über die Polarisation in der Geißlerentladung (II und III) gezeigt habe, wird jede Messung von Querströmen durch die an den Sonden sich ausbildenden Schichten wesentlich gestört. Hier aber, wo nur einmalige kurze Stromstöße gemessen werden, können die an den Querelektroden unvermeidlichen Schichten nicht stören; die Galvanometerausschläge müssen unmittelbar einen Rückschluß erlauben auf die Ionenzahlen; die gemessene Elektrizitätsmenge, dividiert durch die Ladung eines Ions (wofür das Elementarquantum mit $1{,}56 \cdot 10^{-19}$ Cb angenommen wird), muß die Zahl der Ionen eines Vorzeichens ergeben, die durch das Feld an die Platten des durch die Sonden gebildeten Kondensators getrieben werden, und, wenn das Feld der angelegten Spannung genügend groß ist, um Wiedervereinigung nach dem Anlegen der Spannung zu verhindern, muß die so ermittelte Ionenzahl,

die Zahl der Ionenpaare ergeben, die überhaupt zum Zeitpunkt des Anlegens zwischen den Platten noch vorhanden war.

Weiter müssen aber noch zwei Berücksichtigungen in Rechnung gezogen werden: Die eine betrifft die Frage nach der bei der betreffenden Querspannung erreichten Sättigung, die andere betrifft die ungleichmäßige Verteilung der Ionendichte im Rohrquerschnitt.

Um ein Bild über die erreichte Sättigung zu bekommen, wurde mit einer bestimmten Zeiteinstellung der Stromschlüssel das Verhalten der Galvanometerausschläge bei verschiedenen Spannungen V untersucht, wobei, wie erwähnt, die für jede Spannung „restlichen Galvanometerausschläge", die von der Kapazität der Nebenleitung herrühren, abgezogen wurden. Der Versuch wurde mit verschiedenen Zeiteinstellungen wiederholt. Das beobachtete Verhalten läßt sich durch Kurven darstellen, von der Art, wie die in meiner Arbeit I durch die Figg. 1, 5 und 8 wiedergegebenen (wenn auch der Bereich C nicht erreicht wurde), zeigen also keine Sättigung. Nun habe ich dort eine Methode beschrieben, um aus solchen Kurven auf die Zahl der in der Sekunde erzeugten Ionenpaare schließen zu können. Die auf diese Weise ermittelten Ionenzahlen Q (dort n) genügten gut den bestehenden Anschauungen über die Vorgänge im Geißlerrohr, wenn man die gemessenen Querströme i durch eine Formel vom Bau:

$$(9) \qquad \varepsilon Q = \frac{i}{1 + f \cdot V}$$

zur Berechnung verwendete.

Zu dieser Formel wurde ich durch die Anschauung geführt, daß die Ionen der Geißlerentladung durch ihren Aufprall auf die Oberflächen der Querelektroden neue Ionen erzeugen, die den Sättigungsstrom um einen der Spannung proportionalen Anteil verstärken. Daß die Querströme mit der Entladung gleichzeitig verschwanden, suchte ich dadurch zu erklären, daß die Oberflächenionisation mit der Entladung gleichzeitig aufhörte. Leider kann ich diese Anschauung nicht aufrecht erhalten, denn sonst müßte sich bei Versuchen, wo erst nach dem Unterbrechen der Entladung die Spannung angelegt wird, bei genügend hoher Spannung Unabhängigkeit der Galvanometerausschläge von der Spannung ergeben (Sättigung). Das

Verhalten der dort beschriebenen Querströme und der nunmehr gemessenen Elektrizitätsmengen wird wohl in der Inhomogenität des Feldes zwischen den Kondensatorplatten seine Ursache haben. Ich möchte den Vorgang etwa folgendermaßen zu erklären versuchen:

Die Ionenpaare, die zum Transport der gemessenen Elektrizitätsmengen dienen, rühren nicht nur von dem durch die Sondenbleche prismatisch zweiflächig begrenzten Raum, sondern auch von einem Raumstück außerhalb der Sonden her, in das die Kraftlinien ausgreifen. Je mehr das Feld gesteigert wird, um so mehr Ionenpaare werden außerhalb der Sondenbleche der Wiedervereinigung entzogen, desto mehr Ionen beiderlei Vorzeichens werden durch die angelegte Potentialdifferenz an die Elektroden gebracht. Man kann etwa sagen, daß das Raumstück, in dem Sättigung herrscht, mit der angelegten Spannung wächst. In erster Annäherung kann man die Annahme machen, die in ihren Folgerungen durch den Versuch zu prüfen ist, daß die Zahl der Ionenpaare, die aus dem Raum außerhalb der Sonden zu den Sonden getrieben werden, proportional der an den Sonden wirkenden Potentialdifferenz und proportional der Ionendichte außen ist. Diese Ionendichte soll nun noch (in weiterer Annäherung) proportional der Ionendichte zwischen den Sonden sein. So kommt man dazu, die gesamte an die Sonden gelangende Elektrizitätsmenge E, die im Galvanometer gemessen wird, in zwei Teile zu zerlegen: In einen Summanden, der von den zwischen den Sonden vorhandenen Ionenpaaren N herrührt, für den die Sättigungsformel anzuwenden ist (bei genügend hohen Spannungen), und in einen Summanden, der von den Ionen außerhalb der Sonden herrührt, der mit N und der angelegten Spannung V proportional ist. Das heißt, man kommt zu der Formel

$$(10) \qquad E = eN + feNV \quad \text{oder} \quad N = \frac{E}{e(1+fV)},$$

in der N die Zahl der Ionenpaare bedeutet, die in dem von den Sonden eingeschlossenen Prisma zur Zeit der Anlegung der Spannung V (Stromschlüssel s) nach dem Öffnen des Entladungsstromes (Stromschlüssel $\ddot{o}$) vorhanden waren und f ein Proportionalitätsfaktor ist.

Demnach erhält man — für Querströme — wieder eine Formel, wie die obige (9), nur daß die Größe f eine andere Bedeutung hat. Es kann also die Formel (9) bzw. (10), die sich in ihren Ergebnissen (Arbeit I) gut bewährt hat, zur Berechnung von Q bzw. N verwendet werden, wenn man durch Messung mit zwei genügend hohen Spannungen die Größe f eliminiert, oder von Fall zu Fall hierdurch gesondert bestimmt.

Um aus der Anzahl der zwischen den Sonden vorhandenen Ionenpaare auf die Ionendichte zu schließen, und damit die Wiedervereinigungskonstante zu ermitteln, wird es noch nötig, die ungleichmäßige Verteilung der Ionendichte im Rohrquerschnitt in Berücksichtigung zu ziehen. Wie aus dem Aussehen der Geißlerentladung und aus mancherlei Messungen hervorgeht, ist die Ionendichte in der Rohrachse unvergleichlich höher als an den Rohrwänden. Zur Rechnung will ich der Verteilung der Ionendichte über den Rohrquerschnitt ein Paraboloid annähern, das in der Rohrachse seinen Scheitel hat; an den Rohrwänden sei die Ionendichte Null.

Bezeichne ich den Rohrradius mit R (= 2,5 cm nach II, S. 4) und betrachte einen Punkt im Abstande r von der Rohrachse, so ist dann dort die Ionendichte

$$\varrho = \varrho_a \frac{R^2 - r^2}{R^2},$$

wenn ϱ_a die Ionendichte in der Rohrachse bedeutet. Der Durchstoßpunkt der Rohrachse durch einen durch die Mitte der Sonden gelegten (horizontalen) Rohrquerschnitt werde nun zum Mittelpunkt eines in diesem Querschnitt liegenden, rechtwinkligen Koordinatensystems gewählt, in dem die Sondenbleche nach den Angaben von S. 5 die x-Achse an den Stellen $x_1 = 0{,}1$ cm und $x_2 = 0{,}63$ cm schneiden und sich von y_1 bis y_2 gleich $\pm 2{,}0$ cm erstrecken. Die zwischen den Sonden befindliche Anzahl von Ionenpaaren ist demnach (wenn $z = 0{,}6$ cm die Breite der Sondenbleche ist):

$$N = z \int_{x_1}^{x_2} \int_{y_1}^{y_2} \varrho \, dx \, dy;$$

das ergibt nach einmaliger Integration:

$$N = 2\frac{\varrho_a}{R^2}\int_{x_1}^{x_2}\left[R^2 y_2 - x^2 y_2 - \frac{y_2^3}{3}\right] dx$$

und nach der zweiten Integration:

$$N = \frac{2}{3}\frac{y_2\, z}{R^2}\varrho_a\left[(3R^2 - y_2^2)(x_2 - x_1) - (x_2^3 - x_1^3)\right],$$

woraus man nach dem Einsetzen der Werte von x_1, x_2, y_2 und z erhält:

$$N = 0{,}98\ \varrho_a .$$

Die Dichte in der Rohrachse ist also fast gleich der Anzahl der Ionenpaare zwischen den Sondenblechen, nämlich:

$$\varrho_a = 1{,}02\ N . \tag{11}$$

Für spätere Zwecke wird es noch gut sein, außer der Dichte in der Rohrachse ϱ_a die mittlere Dichte $\bar{\varrho}$ im Rohrquerschnitt unter Annahme dieser parabelmäßigen Verteilung zu berechnen. Sie ist nach einem bekannten Satze (das Volumen eines Umdrehungsparaboloides ist gleich dem halben Volumen des umschriebenen Kreiszylinders) gleich der halben Dichte in der Rohrachse, also

$$\bar{\varrho} = \tfrac{1}{2}\,\varrho_a . \tag{12}$$

§ 6. Die zahlenmäßige Ermittlung der Ionendichte aus den beobachteten Elektrizitätsmengen ist nun durch die Formeln (10), (11) und (12) möglich.

Die Größe f wurde für die durch Kurve 3 und die Tabelle II wiedergegebene Beobachtungsreihe gesondert bestimmt und etwa zu $f = 0{,}117$ gefunden[1]); demnach ist in Formel (10), weil nach Tabelle I bei der genannten Beobachtungsreihe $V = 104$ Volt betrug, $1 + f \cdot V = 2{,}22$ zu setzen. Aus Tabelle II sind nun die Elektrizitätsmengen zu entnehmen und daraus mit Hilfe der Formeln (10), (11), (12) die Werte von N, ϱ_a und $\bar{\varrho}$ zu berechnen. Ich habe die Rechnung für drei Zeiten durchgeführt, nämlich für die nach Formel (7) extrapolierte Elektrizitätsmenge zur Zeit $t = 0$ und für die beobachteten (in Kurve 3

1) Man vergleiche damit die Angaben auf S. 894 meiner Arbeit I.

doppelt umringelten und in Tabelle II hervorgehobenen) Elektrizitätsmengen zu den Zeiten t_1 und t_2, die schon zu den bisherigen Rechnungen verwendet wurden, und erhalte so ($e = 1{,}56 \cdot 10^{-19}$ Cb) die Zahlen der Tabelle III.

Tabelle III.

t	E	N	ϱ_a	$\bar{\varrho}$
0,0	1,77	5,1	5,2	2,6
1,625	1,54	4,5	4,6	2,3
19,56	0,64	1,85	1,88	0,94
10^{-4} Sek.	10^{-6} Cb	10^{19}	10^{19}	10^{19}

Bei den gewählten Beobachtungsverhältnissen (Tabelle I) herrschte also in meinem Geißlerrohr von 20 qcm Querschnitt während der Entladung in der Rohrachse eine Ionendichte von $5{,}2 \cdot 10^{19}$ Ionenpaaren/ccm. Da die Halbwertszeit, wie in § 4 berechnet wurde, $11{,}1 \cdot 10^{-4}$ Sekunden betrug, wurden dort nach Formel (5) während der Entladung sekundlich $q_a = 47 \cdot 10^{13}$ Ionenpaare im Kubikzentimeter erzeugt.

Diese Zahl läßt sich mit meinen früheren Messungen vergleichen, muß aber hierfür noch auf den bestleitenden Teil des negativen Glimmlichtes umgerechnet werden, der unter den angeführten Verhältnissen etwa 1,5 cm von der Kathode entfernt war. Nach H. A. Wilsons[1]), J. J. Thomsons[2]) und meinen (I) Kurven ist die Ionisation im bestleitenden Glimmlicht mindestens doppelt so groß als im Übergang des Glimmlichtes zum Faradayschen Dunkelraum, der hier zur Messung verwendet wurde, und $47 \cdot 10^{13}$ Ionenpaare/ccm·sec ergab; es ist also für den bestleitenden Teil meines Geißlerrohres etwa die doppelte Ionisation anzunehmen, als gemessen, nämlich rund

$$q_{max} = 100 \cdot 10^{13} \frac{\text{Ionenpaare}}{\text{ccm} \cdot \text{sec}}$$

Nun fand ich für ein anderes Geißlerrohr von 26 qcm Querschnitt (I, S. 375) unter ganz anderen Verhältnissen (0,1 mm Hg. 1.0 Milliamp. Entladungsstrom, zylindrischen Sonden) und

1) H. A. Wilson, Phil. Mag. (5) 49. S. 505. 1900.
2) J. J. Thomson, Phil. Mag. (6) 1. S. 361. 1901.

mit ganz anderen Beobachtungsmethoden im bestleitenden Glimmlicht seinerzeit $6 \cdot 10^{13}$ Ionen/sec·ccm (I, S. 403, dort mit n_0 bezeichnet). Ich konnte damals Unabhängigkeit vom Druck und Proportionalität mit der Entladungsstromstärke für die Ionisation feststellen; daher würde sich für dieses Rohr von 26 qcm Querschnitt bei 2,0 Milliamp. Entladungsstrom $12 \cdot 10^{13}$ Ionen/ccm·sec eines Vorzeichens ergeben. Daraus würde sich unter der Annahme, daß bei gleichem Entladungsstrom in Geißlerrohren verschiedener Querschnitte die Ionisation umgekehrt proportional den Querschnitten ist, für mein nunmehr benutztes Rohr von 20 qcm Querschnitt die Ionisation

$$q_{max} = 12 \cdot 10^{13} \cdot \frac{26}{20} = 160 \cdot 10^{12} \frac{\text{Ionenpaare}}{\text{ccm} \cdot \text{sec}}$$

ergeben.

Die Übereinstimmung zwischen den beiden Zahlen (100 bzw. $160 \cdot 10^{12}$) ist in Anbetracht der schwierigen Messungen und der verschiedenen Versuchsbedingungen gut zu nennen, wenn auch nach den Ausführungen zu Beginn des § 5 die aus den jetzigen Beobachtungen ermittelte Ionisation ($100 \cdot 10^{12}$) höher hätte ausfallen sollen als die damals ermittelte ($160 \cdot 10^{12}$), wegen der bei allen derartigen Sondenmessungen an den Sonden auftretenden kapazitativen Schichten; denn die jetzige Anordnung umgeht ja die durch die Schichtwiderstände bedingten Fehler. Vielleicht zeigt die Übereinstimmung, daß bei hohen Spannungen und großflächigen Sonden die Wirkung der Schichtwiderstände nicht sehr stark ist. Durch diese Übereinstimmung werden aber auch die übrigen Zahlen gestützt, die sich aus den verwendeten Beobachtungen berechnen lassen.

Die Wiedervereinigungskonstante gibt Langevin für Luft von Atmosphärendruck mit $\alpha_{760}/e = 3200$ an ($e = 4{,}7 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh.), also $\alpha_{760} = 1{,}5 \cdot 10^{-6}$. Wäre sie tatsächlich proportional mit dem Druck, wie dies in manchen Druckbereichen zu sein scheint, so ergäbe sich für den von mir verwendeten Druck von rund 0,2 mm Hg: $\alpha = 4{,}0 \cdot 10^{-10}$. Nach den eingangs gemachten Bemerkungen ist sie aber höher zu erwarten.

Ihre Berechnung aus meinen Beobachtungsergebnissen begegnet insofern Schwierigkeiten, als die Wiedervereinigungskonstante infolge der ungleichmäßigen Verteilung der Ionendichte

über den Rohrquerschnitt (für die parabelmäßige Annäherung angenommen wurde) verschiedene Werte erhält, je nach dem Ort des Rohrquerschnittes, den man zur Berechnung herausgreift. Man wird wohl der Wahrheit am nächsten kommen, wenn man eine mittlere Dichte zur Rechnung wählt, also die Werte $\bar{\varrho}$ der Tabelle III benutzt, und erhält dann nach Formel (6) oder Formel (4), wenn man die in § 4 berechnete Halbwertszeit $T = 11{,}1 \cdot 10^{-4}$ sec einführt:

$$\bar{\alpha}_{0,2} = 350 \cdot 10^{-10},$$

eine Zahl, die fast neunzigmal größer ist, als die nach Langevin extrapolierte. (Würde man die Dichten in der Rohrachse [ϱ_0 der Tabelle III] zur Ausrechnung heranziehen, so würde sich nur ein etwas über vierzigmal größerer Wert als nach Langevin ergeben.)

Es ist bemerkenswert, daß das Verhältnis k_1/k_2 der negativen Beweglichkeiten k_1 in ganz reinen inaktiven Gasen (in denen sich freie Elektronen auch bei Atmosphärendruck halten können), und k_2 in denselben Gasen in schwach verunreinigtem Zustand (in denen sich sofort negative Ionen bilden) von genau derselben Größe ist, wie aus Tabelle IV[1]) hervorgeht. Dieses

Tabelle IV.

Negative Beweglichkeiten bei Atmosphärendruck.

	Rein	Schwach verunreinigt	Verhältnis
N_2	120,4	1,84	65,4
Ar	206,3	1,70	122
He	500?	6,31	80
		im Mittel etwa	90

Zusammentreffen ist nicht ganz zufällig, sondern folgt angenähert aus der Langevinschen Formel (1). Daraus ergibt sich erstens, daß meine Bestimmung der Wiedervereinigungskonstante der Größenordnung nach richtig ist; zweitens, daß die negativen Ladungsträger im Geißlerrohr (Luft!) freie Elek-

1) Die Zahlen sind entnommen einer Tabelle im Lehrbuch der Physik und Meteorologie von Pfaundler-Müller-Pouillet. Vieweg, 1914. IV. S. 1122.

tronen sind; drittens, daß trotzdem die Abhängigkeit von δ (des Bruchteiles von Zusammenstößen, der zur Wiedervereinigung führt) von dem Druck unverändert geblieben ist.

Wenn auch die aus den mittleren Dichten $\bar{\varrho}$ gerechnete Wiedervereinigungskonstante 90mal größer ist, als die nach Langevin extrapolierte, so kann doch die von Mc Clung beobachtete Unabhängigkeit der Wiedervereinigungskonstante vom Druck auch hier nicht gefunden werden, denn die sich hier ergebende Wiedervereinigungskonstante beim Druck von 0,2 mm Hg ist noch immer etwa 43mal kleiner als diejenige, die bei 760 mm Hg von Langevin u. a. beobachtet wurde.

Von Interesse ist vielleicht noch folgende Überlegung: Nimmt man in kleinem Druckbereich die Wiedervereinigungskonstante abermals proportional dem Druck an, so läßt sich folgern, weil nach meinen Beocachtungen (I) die Zahl der sekundlich erzeugten Ionenpaare im Geißlerrohr vom Druck unabhängig ist, daß die Ionendichte des Geißlerrohres mit dem reziproken Wert der Quadratwurzel aus dem Druck proportional ist. Leider fehlt mir die Möglichkeit, diese Untersuchungen augenblicklich fortzusetzen.

§ 7. *Zusammenfassung.* In der vorliegenden Arbeit wird eine Methode beschrieben, um die Ionendichte, die Halbwertszeit des Abklingens und die Wiedervereinigungskonstante im Geißlerrohr zu untersuchen.

Das Verschwinden der Ionisation erfolgt im Geißlerrohr unter Umständen nur durch Ionenwiedervereinigung, ist aber vom Zustand der Elektroden des Geißlerrohres stark abhängig.

Die Wiedervereinigungskonstante wird in Luft von 0,2 mm Hg zu $3{,}5 \cdot 10^{-8}$ gefunden.

Graz, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 5. August 1921.)

4. *Über zwei Schwierigkeiten bei der Erklärung der Photophorese als Radiometerwirkung;* *von Satyendra Ray.*

Man hat die negative Photophorese als eine Radiometerwirkung erklärt. In der Erklärung wurden die Kügelchen als innerhalb des Lichtbündels ruhend angenommen, und das Problem wird als eines der stationären Wärmeleitung behandelt. Die Brownsche Bewegung der Rotation würde diese Erklärung ernstlich stören. Perrin bestimmte experimentell für die Rotationsbewegung der Kügelchen von einem Durchmesser von 13×10^{-4} cm in einer wässerigen Lösung einen Wert von $14^{\circ}{\cdot}5$ pro Minute. Die Kügelchen in dem Photophoreseversuch schwebten in Gas und hatten einen Radius von 10^{-6} cm; d. h. sie waren mehr als 50mal kleiner. Infolge der Einsteinschen Formel

$$\frac{A^2}{t} = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{4\pi a^3 \eta}$$

ist die Rotation als Bewegung der *dritten* Potenz des Radius und der ersten Potenz der Viskosität der Flüssigkeit umgekehrt proportional, so daß die Brownsche Bewegung der Rotation in dem Photophoreseversuch $\sqrt{125\,000 \times 60}$mal stärker als in dem Perrinschen Versuch sein würde.

Auch der Durchmesser der Kügelchen ist von ungefähr derselben Größenordnung wie die mittlere freie Weglänge des umgebenden Gases. Um die „Temperatur" von einem Volumelement des Gases, sowie die von einem damit in Berührung befindlichen festen Körper zu definieren, müssen wir die lineare Dimension des Volumelements im Vergleich mit der mittleren freien Weglänge hinreichend groß annehmen. Dies bedeutet eine ernstliche Einschränkung der Anwendbarkeit von allen auf

der stationären Wärmeleitung begründeten Theorien auf die wirklichen Tatsachen. Das Kügelchen ist viel zu klein um anzunehmen, daß seine verschiedenen Teile verschiedene feste Temperaturen haben können, die in dem mit ihm in Berührung befindlichen Gas eine bestimmte Temperaturverteilung verursachen sollen.

London, University College.

(Eingegangen 1. Juli 1921.)

5. *Einfluß von Inhomogenität auf die Messung der thermoelektrischen Effekte;* von *G. Borelius.*

1. Einleitung.

Wenn bei thermoelektrischen Messungen die Enden des untersuchten Drahtes auf sehr verschiedene Temperaturen gebracht werden, kann wohl nie ganz vermieden werden, daß in dem Drahte Inhomogenitäten auftreten. Darauf aufmerksam geworden, daß aus dieser Ursache Werte der thermoelektrischen Größen erhalten werden können, die von den wirklichen Mittelwerten stark abweichen, habe ich im folgenden diese Abweichungen näher diskutiert. Ich setze auf Grund einer früheren Prüfung[1]) der Thomsonschen Theorie die Gültigkeit der daraus folgenden Beziehungen

$$(1) \qquad e = \frac{\Pi}{T}$$

und

$$(2) \qquad T\frac{de}{dT} = \sigma_1 - \sigma_2$$

zwischen Thermokraft pro Grad e, Peltiereffekt Π und Thomsoneffekte σ_1 und σ_2 in homogenen Metallen voraus und berechne die Fehler, die bei der Bestimmung dieser Größen zu erwarten sind.

Die Untersuchung gibt das praktisch wichtige Resultat, daß die allgemein benutzte, einfache Methode zur Bestimmung der Thermokraft e für genaue Messungen nicht geeignet ist, jedenfalls nicht, wenn eine so große Genauigkeit angestrebt wird, die nötig ist, um aus e gemäß (2) die Thomsonwärme gut berechnen zu können. Eine mehr geeignete Methode zur Messung der Thermokraft wird deshalb angegeben. Daß auch bei der direkten Bestimmung des Thomsoneffektes die

1) G. Borelius, Ann. d. Phys. 56. S. 388. 1918.

Inhomogenität eine sehr beschwerliche Fehlerquelle ausmacht, habe ich schon früher gezeigt[1]) und möchte in diesem Zusammenhange nochmals darauf aufmerksam machen.

2. Einfluß der Inhomogenität auf die Messung der Thermokraft nach der gewöhnlichen Methode.

Das gewöhnliche Schema für die Messung der Thermokraft ist in der Fig. 1 angegeben. Die eine Lötstelle wird bei konstanter Temperatur (oft in Eis) gehalten, die andere auf verschiedene Temperaturen gebracht. Die Thermokraft pro Grad wird aus den Variationen der an einem Mikrovoltmeter beobachteten thermoelektromotorischen Kraft E mit der Temperatur T berechnet $\left(e = \frac{\delta E}{\delta T}\right)$.

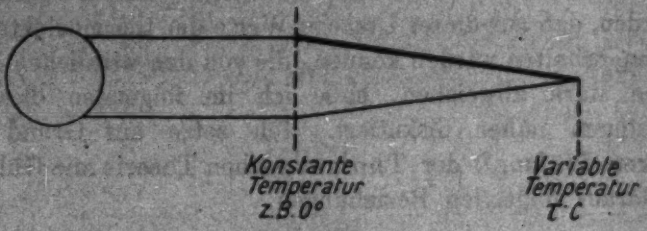


Fig. 1.

Sind die Drähte homogen, ist e ausschließlich Funktion von T und die aus dem Experiment erhaltene Größe ist die wirkliche Thermokraft.

Wir betrachten dann ein nicht homogenes Element. Der Einfachheit halber setzen wir voraus, daß nur der eine Draht inhomogen ist, und daß für den zweiten σ und e bei allen Temperaturen gleich Null sind, so daß wir nur mit dem einen Drahte zu rechnen haben. Weiter nehmen wir an, daß das eine Ende des Drahtes bei 0°, das andere bei τ^0 C. gehalten wird. Die Lage eines Punktes an dem l cm langem Drahte geben wir durch seinen Abstand x von dem bei 0° gehaltenen Ende an. Die zu x gehörige Temperatur sei t.

Aus dem Experiment erhält man die scheinbare Thermokraft

$$e_s = \frac{\delta E}{\delta \tau}, \tag{3}$$

1) G. Borelius, Ann. d. Phys. 63. S. 845. 1920.

wo E die thermoelektromotorische Kraft

$$E = \int_0^l e \frac{dt}{dx} dx \tag{4}$$

ist, worin e und $\frac{de}{dt}$ Funktionen von x und t sind. Es ist also

$$\left\{ e_s = \frac{1}{\delta\tau} \delta \int_0^l e \frac{dt}{dx} dx = \frac{1}{\delta\tau} \int \left[(e + \delta e) \left(\frac{dt}{dx} + \delta \frac{dt}{dx} \right) - e \frac{dt}{dx} \right] dx \right. \tag{5}$$

und wenn wir kleine Größen zweiter Ordnung versäumen

$$e_s = \frac{1}{\delta\tau} \int_0^l \left(\delta e \frac{dt}{dx} + e \delta \frac{dt}{dx} \right) dx. \tag{6}$$

Wir führen die Rechnungen für den oft vorkommenden Spezialfall weiter, daß das Temperaturgefälle im Drahte linear erfolgt. Dann ist

$$t = \frac{x}{l}\tau, \quad \delta t = \frac{x}{l}\delta\tau, \quad \frac{dt}{dx} = \frac{\tau}{l} \text{ und } \delta \frac{dt}{dx} = \frac{\delta\tau}{l} \tag{7}$$

und weiter ist für einen bestimmten x-Wert

$$\delta e = \frac{\partial e}{\partial t} \delta t = \frac{\partial e}{\partial t} \frac{x}{l} \delta\tau. \tag{8}$$

In (6) eingesetzt gibt das

$$e_s = \frac{1}{l} \int_0^l \left(t \frac{\partial e}{\partial t} + e \right) dx. \tag{9}$$

Es interessiert uns nun besonders zu sehen, wie diese Größe von dem Mittelwert der Thermokraft des Drahtes bei der Temperatur τ

$$\bar{e} = \frac{1}{l} \int_0^l e_x \, dx \tag{10}$$

abweicht. Aus (9) und (10) finden wir diese Abweichung

$$\Delta e = e_s - \bar{e} = \frac{1}{l} \int_0^l \left(t \frac{\partial e}{\partial t} + e - e_x \right) dx. \tag{11}$$

Die Thermokraft e in einem Punkte x bei einer Temperatur t zerlegen wir weiter in zwei Teile e_0 und e', wo e_0 die Thermo-

kraft im Punkte $x = 0$ bei derselben Temperatur t ist und e' also nur den Einfluß der Inhomogenität darstellt. e_0 ist ausschließlich Funktion von t und der dazu gehörende Teil des Integrals (11) verschwindet, wie man nach partieller Integration des ersten Termes bald findet. Es wird deshalb

$$\Delta e = \frac{1}{l}\int_0^l \left(t\frac{\partial e'}{\partial t} + e' - e'_\tau\right) dx. \tag{12}$$

Um diesen Ausdruck durchsichtiger zu bekommen, treiben wir die Spezialisierung weiter und setzen einfach

$$e' = \frac{x}{l}(p + qt + rt^2 + \ldots), \tag{13}$$

wo $p, q, r \ldots$ Konstanten sind, d. h. e variiert bei konstanter Temperatur linear mit x und kann in jedem Punkte durch eine abgebrochene Potenzreihe von t dargestellt werden. Dann wird, wie man nach einigen Rechnungen leicht findet,

$$\Delta e = \frac{q}{6}\tau + \frac{r}{4}\tau^2 + \ldots \tag{14}$$

Das temperaturunabhängige Glied in $e'\left(\frac{x}{l}p\right)$ gibt also keinen Beitrag zu dieser Fehlergröße, wohl aber die übrigen.

Aus (14) sehen wir, daß der Fehler Δe keine eindeutige Funktion der thermoelektrischen Eigenschaften des Drahtes ist, sondern von den speziellen Versuchsbedingungen abhängt, denn τ hängt von der Temperatur der konstant gehaltenen Lötstelle ab, die von uns ganz willkürlich zu 0° C. gesetzt wurde.

Demnächst wollen wir uns über die Größenordnung von Δe orientieren. Wir sehen von dem Glied mit r und die höheren ab. Aus (13) finden wir, daß $q = \frac{de'}{dt}$ in dem Punkte $x = l$ ist, und aus der Gleichung (2) folgt deshalb

$$q = \frac{\sigma'}{T}, \tag{15}$$

wenn σ' die Differenz der Thomsoneffekte in den beiden Drahtenden bei τ °C. ist und T die zu τ gehörende absolute Temperatur. Nun wissen wir noch recht wenig, wie die Thomsoneffekte der Metalle im allgemeinen durch thermische und mechanische Behandlung beeinflußt werden. Daß die

Einwirkung unter Umständen ganz bedeutend werden kann, zeigt aber ein Beispiel aus einer bald in diesen Annalen erscheinenden experimentellen Arbeit, die ich zusammen mit Hrn. F. Gunneson ausgeführt habe. Wir fanden bei Zimmertemperatur ($T = 300$), daß die Thomsonwärme eines zuerst harten Zinkdrahtes nach Erwärmung auf 100° C. sich um nahe 3 Mikrovolt pro Grad geändert hatte. Im ungünstigsten Falle kann also q von der Größenordnung 0,01 Mikrovolt/Grad werden. Bei Messungen von tiefen oder hohen Temperaturen ist τ oft in der Praxis mehrere hundert Grad, und man sieht aus (14), daß Δe zu 0,1 Mikrovolt pro Grad oder mehr steigen kann. In der Nähe der Temperatur der konstant gehaltenen Lötstelle (bei uns willkürlich 0°) verschwindet dieser Fehler.

Die aus e_s bestimmte scheinbare Temperaturderivate der Thermokraft $\frac{de_s}{dT}$ bekommt, wie man aus dem Obigen leicht einsieht, einen Fehler

$$\Delta\frac{de_s}{dT} = \frac{de_s}{dT} - \frac{d\bar{e}}{dT} = \frac{q}{6} + \frac{r}{2}\tau + \cdots \tag{16}$$

Man muß also auch in der Nähe von $\tau = 0$ einen von q herrührenden Fehler erhalten. Nehmen wir wieder das Zink als Beispiel, so würden wir nach einer Erwärmung des einen Drahtendes auf 100° bei einer Bestimmung der Thermokraft bei Zimmertemperatur und einer Berechnung des Thomsoneffektes gemäß (2) einen Fehler von der Größe $300 \cdot \frac{0{,}01}{6} = 0{,}5$ Mikrovolt pro Grad erwarten können. Das Beispiel zeigt also, daß die besprochene Fehlerquelle eine sehr gefährliche ist. Besonders dürfte sie bei hohen Temperaturen, wo einerseits T groß ist, andererseits Inhomogenitäten leicht auftreten, eine große Rolle bei der indirekten Bestimmung von Thomsoneffekten spielen können.

3. Eine geeignete Methode zur Bestimmung von e und de/dT.

Um der im vorigen Paragraphen besprochenen Fehlerquelle zu entgehen, kann man das in Fig. 2 angedeutete Verfahren benutzen. Die eine Lötstelle wird auf die verschiedenen Temperaturen (T), bei denen man die Thermokraft messen will, gebracht, und diese wird bei möglichst kleinen Temperatur-

unterschieden δT der Lötstellen gemessen. Um einfache Verhältnisse hervorzurufen, muß weiter das Temperaturgefälle linear sein, was bei kleinen Temperaturunterschieden immer leicht zu erzielen ist. Es ist dann:

$$\frac{dT}{dx} = \frac{\delta T}{l} . \tag{17}$$

Die kleine thermoelektromotorische Kraft wird

$$\delta E = \int_0^l e \frac{dT}{dx} dx = \frac{\delta T}{l} \int_0^l e \, dx \tag{18}$$

und die observierte Thermokraft pro Grad

$$e_s = \frac{\delta E}{\delta T} = \frac{1}{l} \int_0^l e \, dx = \bar{e} . \tag{19}$$

Dann ist auch wie gewünscht

$$\frac{de_s}{dT} = \frac{d\bar{e}}{dT} . \tag{20}$$

Hierzu kommt auch der wesentliche Vorteil, daß bei dieser Methode nie große Temperaturgefälle im Drahte hergestellt werden müssen, und deshalb nie bedeutende Inhomogenitäten zu befürchten sind.

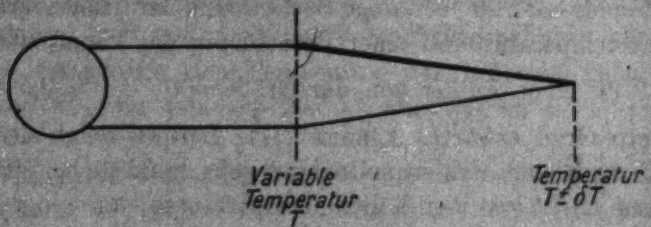


Fig. 2.

Ein zweites Verfahren, das ähnliche Vorteile bietet, ist die indirekte Bestimmung der Thermokraft aus der Peltierwärme gemäß der Gleichung (1). Bei der Messung der Peltierwärme brauchen nämlich keine wesentlichen Temperaturunterschiede im Drahte hergestellt zu werden, die Inhomogenitäten hervorrufen könnten, und wenn Inhomogenitäten doch vorhanden sind, erhält man mit der gewöhnlichen Methode jedenfalls einen Mittelwert des Peltiereffektes der beiden

Drahtenden. Indessen dürfte die Bestimmung der Peltierwärme experimentell beschwerlicher sein als die oben angegebene direkte Methode zur Bestimmung der Thermokraft.

4. Einfluß der Inhomogenität bei der Messung des Thomsoneffektes.

Wir betrachten von dem inhomogenen Drahte ein kleines Stück dx, dessen Enden auf die absoluten Temperaturen T und $T+dT$ gehalten werden, und wir denken uns der Einfachheit halber diese Enden durch einen hypotetischen Draht mit Thomsoneffekt und Thermokraft gleich Null verbunden. Die mittlere Thermokraft des Drahtstückes sei e, die Peltiereffekte an den Kontaktstellen des kleinen Thermoelementes Π und $\Pi+\frac{\partial \Pi}{\partial T}dT+\frac{\partial \Pi}{\partial x}dx$ und die von einem Strom S pro Sekunde in dem inhomogenen Drahtstück thermoelektrisch entwickelte Wärme $\sigma_s dTS$, so daß σ_s den scheinbaren Thomsoneffekt darstellt. Das Energieprinzip gibt dann für die Leistung in dem kleinen Thermoelemente

$$(21)\quad e\,dTS+\sigma_s\,dTS+\Pi S-\left(\Pi+\frac{\partial \Pi}{\partial T}dT+\frac{\partial \Pi}{\partial x}dx\right)S=0,$$

woraus

$$(22)\quad \sigma_s=\frac{\partial \Pi}{\partial T}-e+\frac{\partial \Pi}{\partial x}\frac{dx}{dT}.$$

Wenn der Draht homogen gewesen wäre, würde

$$(23)\quad \sigma=\frac{\partial \Pi}{\partial T}-e$$

gewesen sein, wo σ den wahren Thomsoneffekt bezeichnet. Die Differenz zwischen dem scheinbaren, experimentell beobachtbaren Effekt σ_s und dem wahren ist also

$$(24)\quad \Delta\sigma=\sigma_s-\sigma=\frac{\partial \Pi}{\partial x}\frac{dx}{dT}$$

oder auf Grund der Beziehung (1)

$$(25)\quad \Delta\sigma=T\frac{\partial e}{\partial x}\frac{dx}{dT}.$$

Um uns über die Größenordnung dieses Fehlers zu orientieren, nehmen wir als Beispiel einen hartgezogenen Silberdraht von der Länge l cm, der durch Erwärmung des einen Endes auf etwa 400° inhomogen geworden ist. Der Thermokraftunterschied der Drahtenden bei gewöhnlicher

Temperatur ist dann etwa 0,6 Mikrovolt pro Grad[1]), so daß im Mittel $\frac{\partial \sigma}{\partial x} = \frac{0{,}6}{l}$. Mißt man dann die Thomsonwärme mit den Drahtenden z. B. bei 0° und 100°, so daß $\frac{d x}{d T} = \frac{l}{100}$ ist, wird nach (25)

$$\Delta \sigma = 323 \cdot \frac{0{,}6}{l} \cdot \frac{l}{100} = 2 \text{ Mikrovolt/Grad.}$$

Je kleiner die Temperaturdifferenz der Enden des Drahtes bei der Messung des Thomsoneffektes ist, um so größer wird der Fehler. Fehler von dieser Größenordnung von mehreren Mikrovolt sind zwar recht selten zu erhalten, aber schon wenn man eine Genauigkeit auf Zehntelmikrovolt anstrebt, muß man wegen der behandelten Fehlerquelle sehr vorsichtig ans Werk gehen.

Da wir in § 2 und § 4 gesehen haben, daß die experimentelle Bestimmung beider Glieder in der Thomsonschen Gleichung (2) durch Inhomogenitäten stark verrückt werden können, wird es auch erklärlich, daß Forscher, die auf diese Fehlerquelle nicht geachtet haben, zu scheinbarem Widerspruch mit dieser Forderung der Theorie, für deren Gültigkeit sonst eine überwiegende Menge von Tatsachen sprechen, gekommen sind.

Lund, Juli 1921.

---

1) Vgl. G. Borelius, Ann. d. Phys. 60. S. 390. 1919.

(Eingegangen 2. August 1921.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

1921. № 18.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 66.

1. *Die elektrische Leitfähigkeit in der freien Atmosphäre, nach Messungen bei Hochfahrten im Freiballon;* von *Albert Wigand.*

Inhalt: 1. Arbeitsplan. — 2. Meßverfahren. — 3. Ergebnisse der Messungen. — 4. Diskussion der Ergebnisse; a) allgemeiner vertikaler Verlauf der Leitfähigkeit, b) Unipolarität, c) Schwankungen. — 5. Zusammenfassung.

1. Arbeitsplan.

Die noch ungelösten Hauptprobleme der luftelektrischen Forschung, nämlich die Bildung und Aufrechterhaltung des *elektrostatischen Erdfeldes* sowie die Entstehung der *Gewitterelektrizität*, haben erst dann Aussicht auf eine befriedigende Behandlung, wenn man mehr Beobachtungsmaterial als bisher für die luftelektrischen Elemente aus der freien Atmosphäre, besonders aus den höheren Schichten der Troposphäre haben wird und durch Vervollkommnung der bisherigen Versuchsmethodik für größere Zuverlässigkeit der Messungen gesorgt hat. Es scheint mir, daß das Fehlen sicherer Beobachtungsdaten der Grund ist für die Vielgestaltigkeit und so geringe Überzeugungskraft der Hypothesen, die zum Verständnis der genannten Probleme aufgestellt worden sind.

Den Plan der Halleschen luftelektrischen Untersuchungen bei Luftfahrten habe ich so angelegt, daß zunächst bei einer *ersten Reihe* (1913) von 4 Hochfahrten im Freiballon der vertikale Verlauf der *Leitfähigkeit* für positive und negative Ionen in Abhängigkeit von den meteorologischen Faktoren, ferner gleichzeitig das *Spannungsgefälle* und damit der *vertikale Leitungsstrom* bis zu den größten Höhen (9 km), die mit dem in Deutschland verfügbaren Ballonmaterial erreicht werden konnten, gemessen wurde. Über diese Arbeiten wird in der vorliegenden und einer folgenden, gemeinsam mit Hrn. Ever-

ling verfaßten Abhandlung berichtet; vorläufige kurze Mitteilungen darüber sind bereits Anfang 1914 erschienen.[1])

Für eine *zweite Reihe* von Freiballonfahrten bestand die luftelektrische Aufgabe in gleichzeitigen Messungen von *Leitfähigkeit* und *Ionengehalt* zum Zwecke des Studiums der Anzahl und Beweglichkeit der positiven und negativen Ionen, besonders in den unteren und mittleren Schichten der Troposphäre. Diese Fahrten wurden 1914 begonnen und nach dem Kriege fortgesetzt, wobei das Fehlen größerer Ballone die Ausführung von Hochfahrten unmöglich machte. Über diese Untersuchungen werde ich in einer anschließenden Abhandlung gemeinsam mit Hrn. Koppe berichten; eine vorläufige Mitteilung darüber machte ich bei der Nauheimer Naturforscherversammlung 1920.[2])

Bei einer *dritten*, nach dem Kriege in Halle begonnenen Reihe luftelektrischer Luftfahrten wird das *Flugzeug* benutzt. Die hierbei verwendeten Methoden liefern nicht nur in bevorzugten Stabilitätsschichten der freien Atmosphäre gelegentliche seltene Einzelwerte, wie es bei den Freiballonfahrten nicht anders sein kann, sondern sie werden bei regelmäßigen Aufstiegen, auch mit Registrierinstrumenten, für Beobachtungen gleichmäßig in allen durchflogenen Schichten, sowie auch zur Bildung brauchbarer Mittelwerte bis zur oberen Grenze der Troposphäre geeignet sein. Die bei diesen Flügen zunächst in Angriff genommenen Messungen[3]) beziehen sich auf Ionengehalt Leitfähigkeit und Spannungsgefälle; sie kommen leider durch das Darniederliegen des deutschen Flugwesens nur langsam vom Fleck.

---

1) A. Wigand, Verhandl. d. D. Physik. Ges. 16. S. 232. 1914 (Leitfähigkeit); Abh. d. Naturf. Ges. Halle, neue Folge Nr. 4. S. 53. 1914 (Leitfähigkeit bei Fahrt 2); Fortschr. d. naturwiss. Forschung (Abderhalden) 10. 1914. Heft 6. S. 240 (Spannungsgefälle), S. 243 (Leitfähigkeit); E. Everling, Verhandl. d. D. Physik. Ges. 16. S. 240. 1914 (Spannungsgefälle); H. Bongards, Arb. d. Kgl. Pr. Aeronaut. Obs. Lindenberg i. J. 1913. Bd. 9. S. 543 (Leitfähigkeit bei Fahrt 1).

2) A. Wigand, Physik. Zeitschr. 22. S. 36. 1921.

3) H. Koppe, Ill Flugwelt 1. Heft 9. 1919; A. Wigand, Physik. Zeitschr. 22. S. 36. 1921; A. Wigand u. H. Koppe, Mitt. d. Naturf. Ges. Halle 6. S. 3. 1921.

2. Meßverfahren.

a) Leitfähigkeit.

Zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Luft im bemannten Freiballon hat Gerdien[1]) einen brauchbaren Aspirationsapparat angegeben, der den Vorzug kurzer Beobachtungszeit von wenigen Minuten hat. Ein handbetriebener Ventilator saugt einen Luftstrom durch einen großen Zylinderkondensator, in dem bei „freiem Strom" die Zerstreuung der Ladung eines mit einem Elektrometer verbundenen, zylinderförmigen Zerstreuungskörpers gemessen wird.

Wir verwendeten bei unseren Fahrten solche Apparate, in denen anstatt des früher benutzten Blattelektrometers ein Wulfsches Zweifadenelektrometer eingebaut war, dessen geringe Kapazität bei geeigneter Meßempfindlichkeit (rund 1 Skt. für 2 Volt) und mechanischer Unveränderlichkeit seine Bevorzugung bei Luftfahrten vor allen anderen ähnlichen Instrumenten rechtfertigt. Der Leitfähigkeitsapparat stand quer über einer Ecke des Ballonkorbes zwischen den Korbleinen. Bei der ersten Fahrt wurde ein dem Lindenberger Aeronautischen Observatorium gehöriger, älterer Gerdienscher Apparat benutzt, für die drei anderen Ballonfahrten überließ uns Herr Berndt einen neueren Apparat, bei dem eine auf dem ganzen Querschnitt des Zylinderkondensators gleichmäßige Luftgeschwindigkeit durch Verwendung einer passend gebogenen, achtflügeligen Luftschraube auch ohne Anbringung des ursprünglich vorgesehen Querdrahtnetzes erzeugt wurde; wie Swann[2]) gezeigt hat, ist übrigens Gleichmäßigkeit der Geschwindigkeit auf dem ganzen Querschnitt nicht erforderlich, wenn nur die Geschwindigkeit eine hinreichende Größe hat.

Beobachtet man den Spannungsabfall von V_1 auf V_2 Volt in t Sekunden, so wird nach der auf den Gerdienschen Apparat angewandten Rieckeschen Theorie der Elektrizitätszerstreuung in bewegter Luft die polare Leitfähigkeit λ_p (für negative oder positive Ionen bei positiver oder negativer Aufladung des Elektrometers) unter der Voraussetzung freien Stromes nach der folgenden Formel berechnet:

1) H. Gerdien, Gött. Nachr. 1905. S. 240, 258 und 447; Physik. Zeitschr. 6. S. 800. 1905.

2) W. F. G. Swann, Terr. Magn. 19. S. 81. 1914.

$$\lambda_p = \frac{1}{t} \cdot \frac{C}{4\pi C_1} \cdot \ln \frac{V_1}{V_2}.$$

Der Index p bedeutet positiv oder negativ je nach dem Vorzeichen der Ionenladung. C ist die Gesamtkapazität von Elekrometer plus Kondensator, C_1 die Kapazität des Kondensators allein ohne Elektrometer.

Die Voraussetzung freien Stromes trifft zu, wenn für die Luftgeschwindigkeit G die Bedingung erfüllt ist:

$$G > \frac{4v\,V\,C_1}{R^2 - r^2};$$

v ist der Höchstwert der vom Luftdruck abhängigen Ionenbeweglichkeit, V der Höchstwert des Potentials des Zerstreuungszylinders, R und r die Halbmesser des äußeren und inneren Zylinders. Man darf daher bei den Messungen, wenn man einen bestimmten Höchstwert des Potentials V einhält, einen gewissen Grenzwert der Luftgeschwindigkeit G nicht unterschreiten.

Zur Erprobung der in dieser Hinsicht richtigen Bedingungen wurde in einem geschlossenen Raume mit gleichmäßiger Ionisation eine Reihe von Versuchen mit Variierung der Aspiration angestellt. Geht man bei derselben Anfangsspannung allmählich von kleinen zu größeren Luftgeschwindigkeiten G über, so nehmen die Zerstreuungswerte anfangs zu, da bei zu kleinem G der Apparat mit gesättigtem oder halbgesättigtem Strome arbeitet und um so mehr Ladung zerstreut, je größer die vorbeigeführte Luftmenge und damit die Anzahl der Ionen ist. Von einem gewissen G-Werte an bleiben aber dann die Zerstreuungswerte bei weiterer Steigerung von G konstant. Dieses Konstantbleiben ist zugleich ein Beweis dafür, daß eine etwaige ungleichmäßige Verteilung des Luftstroms im Kondensator auf die Zerstreuungswerte keinen Einfluß hat.

Die bei einer Aufladung auf 126 Volt angestellten Versuche ergaben, wie die Tabelle 1 zeigt, daß eine halbe Umdrehung der Handkurbel des Aspirators in der Sekunde zur Erzielung von freiem Strom bei der Zerstreuung noch nicht genügte. Von 1 bis 4 Umdrehungen pro Sekunde blieb die Zerstreuung konstant, herrschte also freier Strom.

Tabelle 1.

Umdrehungszahl pro Sek.	Zerstreuung (relative Werte, im Mittel)	Anzahl der Versuche
$^1/_2$	7,6	9
1	10,2	7
2	10,3	6
4	10,2	1

Für die Messungen im Ballon wurde bei höchstens 165 Volt Anfangsspannung in den unteren Luftschichten wie am Erdboden mit 1 bis 2 Umdrehungen pro Sekunde gearbeitet. In größeren Höhen steigerten wir bei der gleichen Höchstspannung die Tourenzahl bis auf 4 Umdrehungen der Handkurbel pro Sekunde in 9 km Höhe bei etwa $^1/_3$ Atm. Luftdruck. Nur bei der dritten Fahrt kamen einige Ausnahmen hiervon vor, worauf im dritten Abschnitt zurückzukommen ist. Diese Ventilationsstärke wird zur Aufrechterhaltung von freiem Strom ausreichen, wenn man nach dem Ergebnis von Laboratoriumsversuchen (besonders Langevins) annimmt, daß sich die Ionenbeweglichkeit angenähert umgekehrt proportional dem Luftdruck ändert. Auch die Zunahme der auf Normaldruck reduzierten Beweglichkeit mit der Höhe, wie sie von Gerdien[1]) beobachtet und auch von mir gemeinsam mit Hrn. Koppe bei Ballonfahrten bestätigt wurde[2]), findet bei der eingehaltenen Ventilationsstärke noch hinreichend Berücksichtigung.

Die Konstanten des bei den Fahrten 2 bis 4 benutzten Apparates waren folgende:

$R = 8{,}0$ cm Halbmesser des äußeren Zylinders,

$r = 0{,}72$ cm Halbmesser des inneren Zylinders,

$L = 56{,}0$ cm Länge des äußeren Zylinders,

$l = 24{,}0$ cm Länge des inneren Zylinders,

$C = 13{,}83$ cm Kapazität von Elektrometer plus Kondensator, gemessen mit einem Normalkondensator nach Harms.

Die Kapazität C_1 des Kondensators allein (ohne Elektrometer) wurde bisher meist berechnet nach der Formel:

$$C_1 = \frac{l}{2 \ln \frac{R}{r}}.$$

1) H. Gerdien, Gött. Nachr. 1903. S. 383; 1904. S. 277; Physik. Zeitschr. 4. S. 682. 1903.

2) A. Wigand, Physik. Zeitschr. 22. S. 36. 1921.

Die Verwendung des so berechneten C_1-Wertes zur Berechnung von λ hält aber einer näheren Kritik nicht stand.[1]) Die Leitfähigkeit fällt nach dieser Berechnung zu groß aus, weil die Feldverteilung im Inneren des Kondensators von der für die einfache Formel theoretisch angenommenen im Sinne einer Vergrößerung von C_1 merklich abweicht. Es ist nämlich angenommen, daß der durch den äußeren Zylinder zum Elektrometer führende dünne Halter des Zerstreuungskörpers keinen Einfluß habe und die Länge l dieses Zerstreuungskörpers groß sei gegen seinen Halbmesser r. Die Nichterfüllung jeder dieser beiden Annahmen muß die Kapazität vergrößern. Die Annahmen treffen so wenig zu, daß die wahre Kapazität C_1, wenn man sie mit einem Harmsschen Normalkondensator direkt mißt, 39,7 Proz. größer ist als die berechnete; die wirklichen λ-Werte werden dadurch um 28,4 Proz. kleiner. Zur Bestimmung der Größe dieser Korrektion habe ich eine Anzahl Messungen mit einem analog gebauten Kondensator, den wir bei unseren späteren Ballonfahrten benutzten, ausgeführt.

Demgemäß ist an Stelle des früheren, berechneten Wertes $C_1 = 4{,}98$ der korrigierte wirkliche Wert $C_1 = 6{,}955$ zu setzen; und die Apparatkonstante wird:

$$\frac{C}{4\pi C_1} = 0{,}158$$

(anstatt 0,221 nach der früheren C_1-Berechnung). In den vorläufigen Mitteilungen[2]) war diese Korrektion noch nicht angebracht worden.

Die *Isolation* des Elektrometers für sich wurde häufig kontrolliert; sie war meist praktisch vollkommen. Der Ladungsverlust in dem beiderseitig durch Blechdeckel abgeschlossenen Kondensator ohne Ventilation wurde am Boden und im Ballon gemessen und von der beim eigentlichen Versuche mit Ventilation beobachteten Zerstreuung in Abzug gebracht; bei den Zahlenwerten der vorläufigen Mitteilungen[2]) war das nicht durchweg geschehen. Dieser nur geringfügige Ladungsverlust

1) H. Gerdien, Gött. Nachr. 1905, S. 249; K. Hoffmann, Diss. München, Techn. Hochsch. 1911. S. 62—63; W. F. G. Swann, Terr. Magn. 19. S. 86—87 und 175. 1914.

2) A. Wigand, Verhandl. d. D. Physik. Ges. 16. S. 232. 1914; Physik. Zeitschr. 22. S. 86. 1921.

enthält drei Bestandteile: den Fehler der Elektrometerisolation, den Sättigungsstrom zwischen dem Stiel des Zerstreuungskörpers und dem Elektrometerhals sowie der engen Durchführung des äußeren Kondensatorrohres, schließlich den Strom im Kondensator infolge der während des Versuchs auftretenden Neubildung von Ionen, die aber nach den Voraussetzungen der Methode vernachlässigt werden soll.

Die Kurzsche Korrektion wegen der Erhöhung der Zerstreuungswerte durch radioaktiven Beschlag im Kondensator habe ich nicht angebracht, da ihre Größe für die verschiedenen Höhen über dem Boden noch unbekannt ist. Während dieser Fehler oberhalb der Bodendunstschicht in 2 km Höhe wahrscheinlich schon sehr gering wird, kann er am Boden die Leitfähigkeit um mehrere Prozente zu groß erscheinen lassen.

b) Elektrostatische Ausgleichung des Ballons.

Die Bewegung der im Ballonkorb zur Messung gelangenden Ionen kann je nach dem Vorzeichen der Ionenladung ungleich beeinflußt werden durch eine merkliche *Eigenladung* des Ballons und durch die *Gestaltung des elektrostatischen Erdfeldes* in seiner Umgebung. An der Meßstelle im Korbe sollte das Feld möglichst klein sein, damit dort nicht eine Anreicherung mit Ionen des einen Vorzeichens und eine Verarmung an Ionen des anderen Vorzeichens eintritt, also die *Unipolarität* gefälscht erscheint.

Zur störungsfreien Messung der Leitfähigkeit, wie auch der Ionisation und des Potentialgefälles müssen daher etwaige *Eigenladungen* des Ballons schnell ausgeglichen werden. Eine etwa durch Ballastabgabe entstandene Eigenladung verliert sich zwar, wenn der Ballon in einer Gleichgewichtslage fährt, nach kurzer Zeit von selbst infolge der natürlichen Zerstreuung an der Ballonoberfläche. Es ist aber zweckmäßig, diesen Vorgang zur besseren Ausnutzung der Zeit durch Anbringung eines *Ausgleichers* zu beschleunigen. Wir benutzten dazu bei der 1., 3. und 4. Fahrt außen am Korbrande hängende, aus einer engen Düse nahe unterhalb des Korbbodens schnell tropfende Gummisäcke mit Kochsalz- oder Calciumchloridlösung, deren Gefrierpunkt für eine Lösung mit 42% krystallisiertem Calciumchlorid bei etwa $-55°$ liegt. Der Referenzpunkt des

Ausgleichers lag 25 cm unter einer Korbbodenecke. Die gleichzeitige Beobachtung des Spannungsgefälles, wie sie von Herrn Everling ausgeführt wurde, gestattete eine Kontrolle der Ausgleichung des Ballons. Bei der zweiten Fahrt wurde zur Vereinfachung der Arbeiten auf die Mitführung eines Ausgleichers verzichtet. Die bei dieser Fahrt beobachteten Werte der Leitfähigkeit dürften jedoch trotzdem brauchbar sein, da sie in meist länger eingehaltenen Gleichgewichtslagen des Ballons gewonnen wurden.

Um nicht nur den Korb, sondern den ganzen Ballon auszugleichen und diesen auch bei trockenem Wetter zu einem einheitlichen Leiter mit *eindeutig definierter Gestaltung des elektrostatischen Feldes* um ihn herum zu machen, wurden Ballonkugel, Takelung und Korb mit zahlreichen dünnen Drähten überzogen. Der Tropfausgleicher am Korbe bewirkt, wenn er genügend kräftig ist, daß in seiner nächsten Umgebung das Feld gleich Null ist, da durch ihn diejenige Äquipotentialfläche auf den Ballon übergeht, deren Potential der Ballon infolge der Wirkung des Ausgleichers annimmt.

Hr. Wilhelm Müller[1]) hat auf meine Veranlassung im künstlichen elektrostatischen Felde an Ballonmodellen im Laboratorium die Feldverteilung um einen auf diese Weise ausgeglichenen Ballon ausgemessen und seine Ergebnisse bei einer Ballonfahrt nachgeprüft. Für die Leitfähigkeitsmessungen bei unseren Ballonfahrten (ebenso wie für die späteren Ionisationsmessungen) ergibt sich daraus folgendes:

Überläßt man den Ballon, ohne Verwendung eines Ausgleichers, der *Ausgleichung durch natürliche Zerstreuung*, so tritt die Niveaufläche des vom Ballon angenommenen Potentials unterhalb des Äquators in die Ballonkugel ein, entsprechend der geometrischen Form des ganzen Ballongebildes (Müller, Fig. 10). Oben dicht über dem Ventil und nahe unter dem Korbboden sind die Äquipotentialflächen stark zusammengedrängt, so daß dort das Feld auf ein Mehrfaches des ungestörten Wertes verstärkt ist. Am oberen Korbrande, wo der Leitfähigkeitsapparat steht, ist die Feldstärke zwischen den Korbleinen verschwindend klein und wird seitlich hinaus, bis

1) W. Müller, Diss. Halle 1920; Ann. d. Physik 63. S. 585. 1920.

1 m Entfernung gemessen, höchstens etwa doppelt so groß wie in gleicher Höhe weit entfernt vom Ballon, wo die Störung verschwindet. Der Korb hat dabei ein höheres Potential als seine Umgebung.

Fügt man zu der natürlichen Ausgleichung eine künstliche hinzu durch Anbringung eines Tropfausgleichers am Korbboden, so rückt die Eintrittsstelle der Äquipotentialfläche des Ballons um so mehr nach unten, je kräftiger der Korbausgleicher wirkt (Müller, Fig. 11, 12, 17), bis im Grenzfalle, wenn die natürliche Ausgleichung gegen die sehr starke Wirkung des Korbausgleichers verschwindend klein ist, der Referenzpunkt des Ausgleichers unterhalb des Korbbodens zur Eintrittsstelle der Ballonäquipotentialfläche wird (Müller, Fig. 13, 15). In diesem Falle herrscht beim Leitfähigkeitsapparat oben am Korbrande auch nahe außerhalb der Korbleinen eine äußerst geringe Feldstärke, auf 4 m seitlich hinaus gemessen weniger als $^1/_5$ des ungestörten Feldes. Der Korb hat in diesem Falle niedrigeres Potential als die Luft horizontal um ihn herum. Zur Messung der polaren Werte von Leitfähigkeit und Ionengehalt in möglichster Ungestörtheit ist also eine möglichst kräftige Ausgleichung des Korbes zweckmäßig.

Bei unseren Ballonfahrten war, wie Hrn. Müllers Nachprüfung ergeben hat, die Wirkung des Korbausgleichers nicht kräftig genug, um die Ausgleichung durch natürliche Zerstreuung stark zu überwiegen, so daß die Feldgestaltung einem mittleren Zustand zwischen den beiden Grenzfällen entsprach, und zwar näher an dem Grenzfall überwiegender natürlicher Ausgleichung, besonders in den höheren Luftschichten mit ihrer durch größere Leitfähigkeit bewirkten stärkeren Zerstreuung. Die Feldgestaltung wird durch Fig. 17 der Müllerschen Arbeit nahezu richtig wiedergegeben; zu größerer Klarheit habe ich die dieser Figur zugrunde liegenden Messungen nochmals etwas deutlicher hier in Fig. 1 dargestellt. Das für die Beurteilung unserer Leitfähigkeitsmessungen in Betracht kommende Feld seitlich vom Korbrande war demnach in der nächsten Umgebung des Apparates verschwindend klein und bis auf 1 m seitlich hinaus nur wenig größer als das ungestörte Feld, im ungünstigsten Falle höchstens doppelt so groß. Und das Vorzeichen des vom Korbrande zur Luft daneben herrschenden

Potentialgefälles war, da die Äquipotentialfläche des Ballons oberhalb des Korbes in die Auslaufleinen des Ballonnetzes ein-

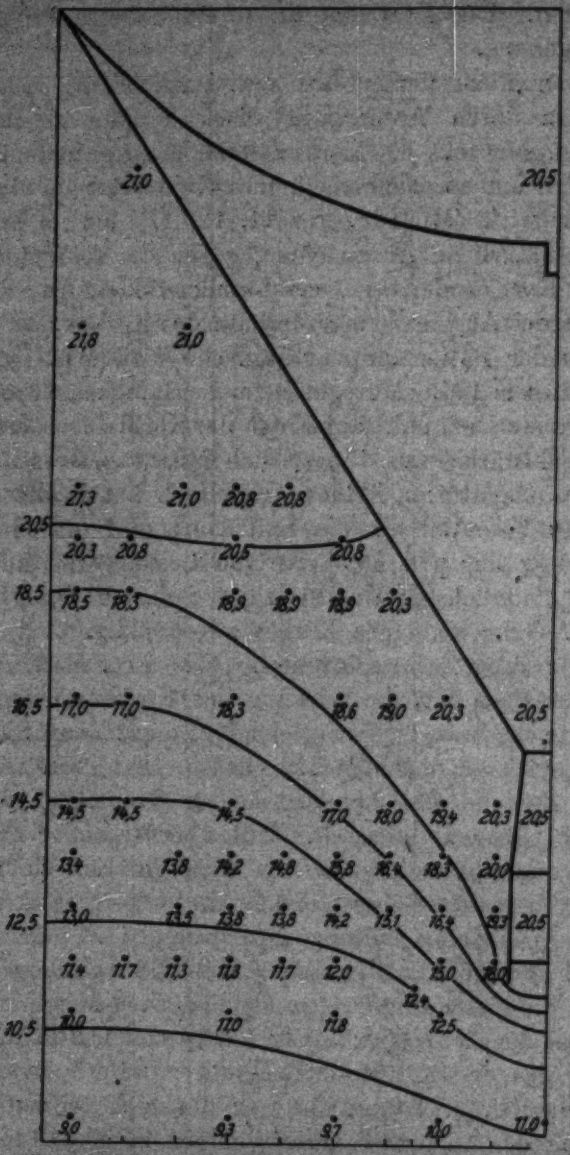


Fig. 1. Ballonmodell, durch Tropfausgleicher unter Korbboden teilweise ausgeglichen; Maßstab: $^2/_3$ des Modells, $^2/_3 \times 1/65{,}2$ des Ballons „Düsseldorf II“ (2200 m³). Potentialgefälle ungestört 1,48 Volt/cm. Spannungsmessungen auf 0,5 Volt genau.

trat, dasselbe wie im ungestörten Erdfelde von oben nach unten, d. h. der Korb hatte positive Influenzladung. Infolgedessen mußte in der Umgebung des Korbes eine Anreicherung an negativen und eine Verarmung an positiven Ionen eintreten, wodurch λ_- zu groß und λ_+ zu klein erscheint.

Die Berechnung der Größe dieser Störung ist, wie schon von Ebert und Lutz[1]) gezeigt wurde, äußerst kompliziert und läßt sich exakt nicht durchführen. Auf Grund der vorstehend angegebenen Größe der Feldstörung in der Umgebung des Korbes und des bis 9 km Höhe bekannten ungestörten Potentialgefälles in der freien Atmosphäre[2]), ferner mit Benutzung der bis 6 km Höhe angenähert bekannten Ionenbeweglichkeiten[3]) sowie des mit der Luftreinheit veränderlichen Koeffizienten der Wiedervereinigung[4]) schätze ich nach einer Überschlagsrechnung, daß der negative Ionengehalt *der den Ballonkorb auf einige Meter Entfernung umgebenden Luft* unter den vorliegenden Bedingungen der Ausgleichung stellenweise auf ein Mehrfaches des ungestörten Wertes vergrößert werden kann; und der positive Ionengehalt dieser Luft ist dementsprechend an ungünstigen Stellen auf einen Bruchteil des ungestörten zu schätzen. Nur wenn der Korbausgleicher so stark wirkt, daß er außer etwaigen Eigenladungen auch die positive Influenzladung des Korbes wegschafft, die als Wirkung des durch natürliche Zerstreuung ausgeglichenen Ballons im Erdfelde auftritt, ist das Feld in der Umgebung des Korbes so gering, daß dort die polaren Werte des Ionengehaltes und der Leitfähigkeit nicht wesentlich gestört werden. In allen anderen Fällen hat man mit einer gestörten Unipolarität in der den Korb umgebenden Luft zu rechnen. Zur Kontrolle des Ausgleichungszustandes kann man die dauernde Beobachtung des Spannungsgefälles in der Nähe des Korbes mit *einem* Meßkollektor (Methode von Everling) benutzen.

Erheblich günstiger liegt die Sache für den *Luftraum*,

1) H. Ebert und C. W. Lutz, Beitr. z. Physik d. fr. Atm. 2. S. 201—204. 1906/08.

2) E. Everling, a. a. O.; W. Müller, a. a. O. S. 618.

3) H. Gerdien, Gött. Nachr. 1903. S. 383; 1904. S. 277; A. Wigand, Physik. Ztschr. 22. S. 36. 1921.

4) E. v. Schweidler, Wien. Ber. (IIa) 127. 7. Heft. 1918.

der durch den Korb und die Leinen eingeschlossen und so dem Einflusse des Feldes entzogen ist, und auch noch für die Luft ganz nahe außerhalb dieses Raumes (vgl. die Zahlenwerte in Fig. 1). Die vom Aspirationsapparat, der auf dem Korbrande zwischen den Korbleinen aufgestellt ist, entnommene Luft wird in nur geringfügigem Maße durch Diffusion an der Störung der Ionenverteilung in der Umgebung des Korbes teilnehmen, falls nicht bei einer Bewegung des Ballons relativ zur umgebenden Luft ein Luftwechsel im Korbe eintritt, was in den zu den Beobachtungen verwendeten Gleichgewichtslagen selten der Fall ist. Auch die außerhalb des Korbes in Korbhöhe vom Ballonnetz frei herabhängenden Instrumente (Aspirationspsychrometer und Meteorograph) wirkten schwächend auf das Feld in Korbnähe und daher günstig im Sinne der Vermeidung polarer Störungen.

Das Ergebnis unserer Messungen der Leitfähigkeit im Ballon bestätigt durchaus diese Überlegung: Der Quotient λ_+/λ_- wurde in Übereinstimmung mit den Ergebnissen zahlreicher anderer Beobachter meist nicht sehr von 1 verschieden gefunden, fast ebensooft größer als 1 wie kleiner als 1. Ein systematischer Einfluß im Sinne einer Vergrößerung von λ_- und Verkleinerung von λ_+ ist nicht zu erkennen. Dasselbe ist bei unseren späteren Ballonmessungen der polaren Werte von Leitfähigkeit und Ionengehalt der Fall.

Demnach sind unsere polaren λ-Werte im allgemeinen als ziemlich ungestört durch das Feld in der Umgebung des Korbes anzusehen, wenn auch vielleicht in einzelnen Fällen infolge einer Luftbewegung im Korbe durch Heranführung von Luft aus der Umgebung des Korbes ein einzelner polarer λ-Wert zu groß für negative Ionenladung oder zu klein für positive Ionenladung ausgefallen sein mag. Ist auch der quantitative Wert dieser Unipolaritätsbestimmungen nicht sehr hoch einzuschätzen, so dürfte doch der Unterschied der polaren λ-Werte, wenn er nicht gerade sehr klein ist, immerhin wenigstens qualitativ den Vorzeichen nach richtig festgestellt sein.

Wesentlich weniger empfindlich gegen den Feldeinfluß und daher erheblich weniger gestört als die polaren Werte der Leitfähigkeit und des Ionengehaltes ist die Gesamtleitfähigkeit $(\lambda_+ + \lambda_-)$ und der Gesamtionengehalt. Man bildet diese Größen

aus den möglichst gleichzeitig und in derselben Höhe gemessenen polaren Werten durch Addition.

c) Meteorologische Beobachtungen.

Neben den luftelektrischen Beobachtungen wurde bei den Ballonfahrten auf eine vollständige Charakterisierung des meteorologischen Zustandes der Atmosphäre Wert gelegt, besonders hinsichtlich der *Schichtung*. Dazu dienten Messungen von Luftdruck, Lufttemperatur, Luftfeuchtigkeit und Wind, sowie Augenbeobachtungen von Wolken, Dunst und Sonnenschein.

Die Luftdruckmessung geschah bei den Fahrten 2, 3 und 4 mit einem Ballon-Quecksilberbarometer, bei der Fahrt 1 mit einem geprüften und korrigierten Aneroid; außerdem führten wir bei allen Fahrten einen Barographen mit. Zur Temperatur- und Feuchtigkeitsmessung wurden Assmannsche Aspirationspsychrometer verwendet. Bei Temperaturen unter $-30°$ in größeren Höhen reicht die empirische Psychrometerformel quantitativ nicht mehr aus, gibt aber doch immerhin noch ein angenähertes Maß der Luftfeuchtigkeit. Ein gelegentlich mitgenommener Meteorograph gab wegen mangelhafter Ventilation keine brauchbaren Aufzeichnungen. Die Windgeschwindigkeit und Richtung ließ sich durch Feststellung der Fußpunkte des Ballons im Gelände ermitteln.

3. Ergebnisse der Messungen.

In den Tabellen 2—5 sind die bei den vier Ballonfahrten beobachteten, in elektrostatischen CGS-Einheiten ausgedrückten Leitfähigkeitswerte λ_+ und λ_- sowie die Gesamtleitfähigkeit $\lambda = \lambda_+ + \lambda_-$ und die Unipolarität $q = \lambda_+/\lambda_-$ zusammen mit den zugehörigen, für die Dauer der betreffenden Versuche gebildeten mittleren Werten für die Seehöhe aufgeführt. Zum Vergleich können die mitangegebenen gleichzeitigen Leitfähigkeitsmessungen vom Meteorologischen Observatorium in Potsdam dienen.

Die Fahrtberichte mit den meteorologischen Beobachtungen werden in der anschließenden Abhandlung über das Spannungsgefälle und den vertikalen Leitungsstrom mitgeteilt. Die Figg. 2—5 zeigen in einheitlichem Maßstabe die Höhenverteilung und Zusammengehörigkeit der meteorologischen

Tabelle 2.

Fahrt 1, Leitfähigkeit (Fig. 2). Beobachter Bongards. 12. Juli 1913.

Zeit h	Zeit m	Seehöhe m	$\lambda_+ \cdot 10^4$	$\lambda_- \cdot 10^4$	$(\lambda_+ + \lambda_-) \cdot 10^4$	λ_+ / λ_-	Bemerkungen
7[a]	41	85		0,325			*Bitterfeld*
8	6	85	0,335				
		85			0,660	1,03	
8	54	470		0,130			*Ballon*;
9	6	490	0,076				im Dunst
		480			0,206	0,58	
10	30	2060		0,709			*Ballon*;
	36	2200	0,801				Eiskristalle,
		2130			1,510	1,13	Schneeflocken
11	13	3020		2,52			*Ballon*;
	16	3100	3,08				Schneetreiben
		3060			5,60	1,22	
11	32	3310		0,367			*Ballon*;
	39	3350	1,496				im AStr
		3330			1,863	4,08	
12[p]	16	4600		0,925			*Ballon*;
	22	4800	0,844				im AStr
		4700			1,769	0,91	
12	33	5020		6,80			*Ballon*;
	37	5100	4,76				über dem AStr
	51	5200		7,36			
1	4	5400	4,44				
		5250	4,60				
		5110		7,08			Mittel
		5180			11,68	0,65	
1	25	4500		1,97			*Ballon*;
	30	4300	2,59				im AStr
		4400			4,56	1,31	
8—10[a]		85	0,70	0,54			*Potsdam*
10—12		85	0,63	0,55			
12—2[p]		85	0,64	0,58			
		85	0,66	0,56	1,22	1,18	Mittel

Elemente und der Leitfähigkeit in der üblichen Darstellungsart der Zustandskurven. Bei ihrer Entwerfung wurden die aerologischen Ergebnisse gleichzeitiger Fesselaufstiege des Lindenberger Observatoriums zum Vergleich herangezogen. Durch Wolken oder sonstwie gestörte Werte sind in diesen Diagrammen nicht mit den ausgezogenen Kurven verbunden. Die beim Abstieg beobachteten Werte sind eingekreist und durch gestrichelte Kurven miteinander verbunden.

Tabelle 3.

Fahrt 2, Leitfähigkeit (Fig. 8). Beobachter Wigand. 27. Juli 1913.

Zeit h	m	Seehöhe m	$\lambda_+ \cdot 10^4$	$\lambda_- \cdot 10^4$	$(\lambda_+ + \lambda_-) \cdot 10^4$	λ_+/λ_-	Bemerkungen
6ª	50	85		0,206			*Bitterfeld*
	55	85	0,303				
		85			0,509	1,47	
8	40	1180	0,634				*Ballon*;
	47	1140		1,027			im Dunst
	50	1130		0,485			
	53	1170		0,412			
	56	1090	0,230				
		1135	0,432				
		1145		0,641			Mittel
		1140			1,073	0,67	
9	37	2210	0,431				*Ballon*;
	42	2200		1,358			im Dunst, in
	45	2280		1,819			Cu-Höhe
	53	2190	0,160				
	56	2060	0,175				
		2155	0,255				
		2240		1,589			Mittel
		2190			1,844	0,16	
10	29	3660	1,49				*Ballon*;
	33	3680		3,49			in CuNi-Höhe
	36	3680		3,20			
	40	3670	2,35				
		3660	1,92				
		3680		3,35			Mittel
		3670			5,27	0,57	
11	25	5390	7,34				*Ballon*;
	32	5490		5,78			über CuNi-
		5440			13,12	1,27	Höhe
8—10ª		85	0,29	0,18			*Potsdam*
10—12		85	0,25	0,16			
		85	0,27	0,17	0,44	1,59	Mittel

Im einzelnen ist über das Meteorologische der vier Fahrten und die wesentlichsten Ergebnisse für die Leitfähigkeit folgendes zu sagen:

Fahrt 1. a) *Wetter*: Wetterlage antizyklonal, am westlichen Rande eines Tiefs (750 mm) über Polen. Hoch (765 mm) über Frankreich und Biskayasee. Zweites Tief (760 mm) über Island. Mäßige Winde aus NW mit Rechtsdrehung nach oben. Starke Bewölkung in mehreren Schichten (Str, AStr,

Tabelle 4.

Fahrt 3, Leitfähigkeit (Fig. 4). Beobachter Lutze. 4. August 1913.

Zeit h	Zeit m	Seehöhe m	$\lambda_+ \cdot 10^4$	$\lambda_- \cdot 10^4$	$(\lambda_+ + \lambda_-) \cdot 10^4$	λ_+/λ_-	Bemerkungen
6[a]	19	85	0,404				*Bitterfeld*
	23	85	0,307				
	28	85		0,249			
	33	85		0,198			
		85	0,356	0,224	0,580	1,59	Mittel
8	19	2420	1,99				*Ballon*;
	26	2510	1,25				im Dunst,
	34	2450		2,70			in Cu-Höhe
	40	2620		3,57			
		2465	1,62				
		2535		3,14			Mittel
		2500			4,76	0,52	
9	16	4030	3,55				*Ballon*
	28	4460		4,62			
		4245			8,17	0,77	
10	7	6430	5,64				*Ballon*
	11	6500	5,44				
	15	6430		4,80			
	18	6550		9,19			
		6465	5,54				
		6490		7,00			Mittel
		6480			12,54	0,79	
11	16	8390	9,59				*Ballon*
	20	8450	6,70				
	26	8450		[5,61]			
	30	8420		[5,10]			
	37	8180	10,71				
		8340	9,00				
		8435		[5,36]			Mittel
		8380			[14,36]	[1,68]	
2[p]	45	95	0,229				*Liebenwerda*
		90	0,293	0,224	0,517	1,31	Mittel der Bodenwerte
8—9[a]		85	0,66	0,57			*Potsdam*
10—11		85	0,58	0,48			
11—12		85	0,67	0,56			
12—1[p]		85	0,59	0,52			
		85	0,62	0,53	1,15	1,17	Mittel

CiStr). Bodendunstschicht mit zwei Grenzen in 470 und 1670 m. Vier Sperrschichten der vertikalen Temperaturverteilung.

Tabelle 5.

Fahrt 4, Leitfähigkeit (Fig. 5). Beobachter Wigand. 9. September 1918.

Zeit h	Zeit m	Seehöhe m	$\lambda_+ \cdot 10^4$	$\lambda_- \cdot 10^4$	$(\lambda_+ + \lambda_-) \cdot 10^4$	λ_+/λ_-	Bemerkungen
6ª	23	85	0,255				*Bitterfeld*
	28	85	0,285				
	35	85		0,214			
	40	85		0,130			
		85	0,270	0,172	0,442	1,57	Mittel
9	11	3490	3,42				*Ballon*
	16	3470		2,77			
	21	3480		2,63			
		3475		2,70			Mittel
		3480			6,12	1,27	
10	42	6125		4,09			*Ballon*
	48	6240	4,85				
	54	6250	4,49				
	59	5980		4,68			
		6245	4,67				Mittel
		6050		4,39			
		6150			9,06	1,06	
12ᵖ	25	8815	12,93				*Ballon*
	28	8905		13,61			
	33	8915		13,64			
	39	8915	9,54				
1	18	8850	8,51				
	25	8770		7,41			
		8865	12,93	13,64	26,57	0,95	größter Wert
		8810	8,51	7,41	15,92	1,15	kleinster Wert
		8860	10,33	11,55	21,88	0,89	Mittel
5	29	55	0,128				*Stargard*
	35	55		0,092			
		55			0,220	1,39	
		70	0,199	0,132	0,331	1,51	Mittel der Bodenwerte
8—9ª		85	0,42	0,37			*Potsdam*
12—2ᵖ		85	0,31	0,29			
4—5ᵖ		85	0,31	0,25			
		85	0,34	0,30	0,64	1,13	Mittel

b) *Leitfähigkeit*: Vom Boden nach oben bei zunehmender Dunststärke und Kondensationskernzahl[1]) (von 26650 im cm³ in 85 m auf 40000 in 450 m Höhe) Abnahme von λ_+ und λ_-

1) A. Wigand, Ann. d. Phys. 59. S. 710. 1919.

mit Umkehrung der Polarität, so daß oben im Dunst λ_- überwiegt. Darüber gleichmäßige, für λ_- beschleunigte Zunahme der Leitfähigkeit mit der Höhe (normaler Verlauf) bis 5400 m. Zwischen der Bodendunstschicht und dem AStr überwiegt λ_+, über dem AStr überwiegt λ_-. Durch AStr gestörte Werte sind sämtlich kleiner als normal, bei wechselndem Überwiegen von λ_+ und λ_-.

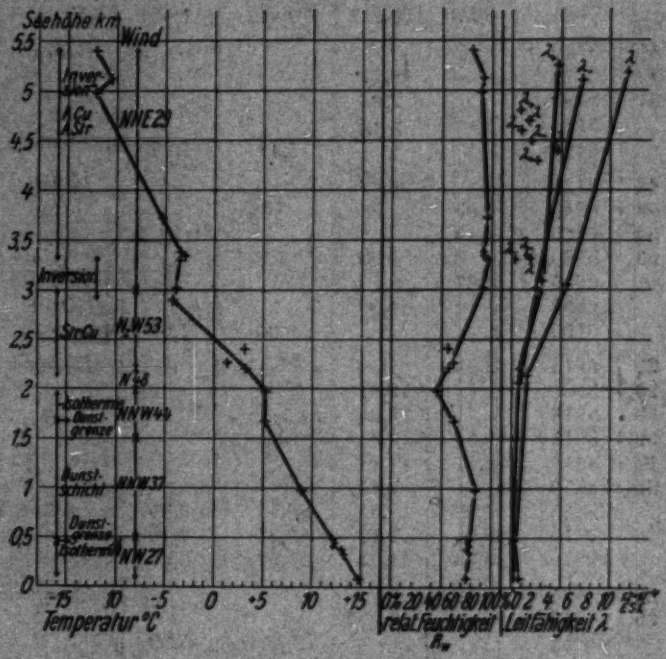


Fig. 2 Fahrt 1.

Fahrt 2. a) *Wetter:* Wetterlage antizyklonal. Hoch (770) über West- und Mitteleuropa. Tief (760) über Nordrußland und Polen mit Randwirbel- und Gewitterbildung auf seiner Westseite. Schwache Winde aus NE, starke aufsteigende Bewegung. Kräftige Bildung von Cu und CuNi bis 6000 m. Mehrere Dunstschichten bis hoch hinauf mit deutlichen Grenzen in 580, 1185 und 2830 m. Temperaturschichtung instabil. Außer der Bodeninversion, die infolge starker Erwärmung der unteren Schichten mittags verschwand, keine Sperrschichten.

b) *Leitfähigkeit:* Gleichmäßige, beschleunigte Zunahme der Leitfähigkeit mit der Höhe bei zugleich nach oben abnehmender Stärke des bis in große Höhe reichenden Dunstes und bei nach oben abnehmender Kondensationskernzahl (gemessen bei einer Parallelfahrt durch Hrn. Jenrich).[1]) Gewitterbildung. Am Boden und über den CuNi in 5440 m überwiegt λ_+. Von

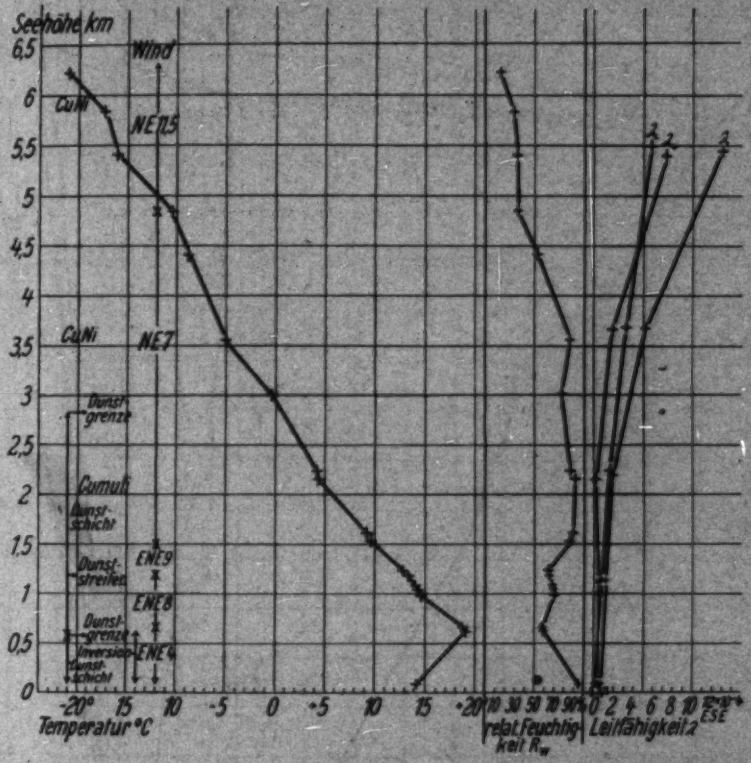


Fig. 3. Fahrt 2.

1140—3670 m im Dunst und in Höhe der Cu und CuNi überwiegt λ_-; jedoch erscheint diese Unipolarität vielleicht wegen fehlender Korbausgleichung und als Folge von Luftbewegung im Korb quantitativ übertrieben.

Fahrt 3. a) *Wetter:* Wetterlage antizyklonal, am südlichen Rande einer V-Depression. Hoch (770) nordwestlich Irland.

1) G. Jenrich, Diss. Halle 1914; A. Wigand, Ann. d. Phys. 59. S. 712. 1919.

Tief (750) über Nordskandinavien und Finnland, V-förmig bis Pommern erstreckt; zweites Tief (755) über Karpathen. Schwache NW-Winde, starke Vertikalbewegung gegen Mittag. Wenig Bewölkung, Cu bis 2575 m (Beginn kleineren Temperaturgefälles),

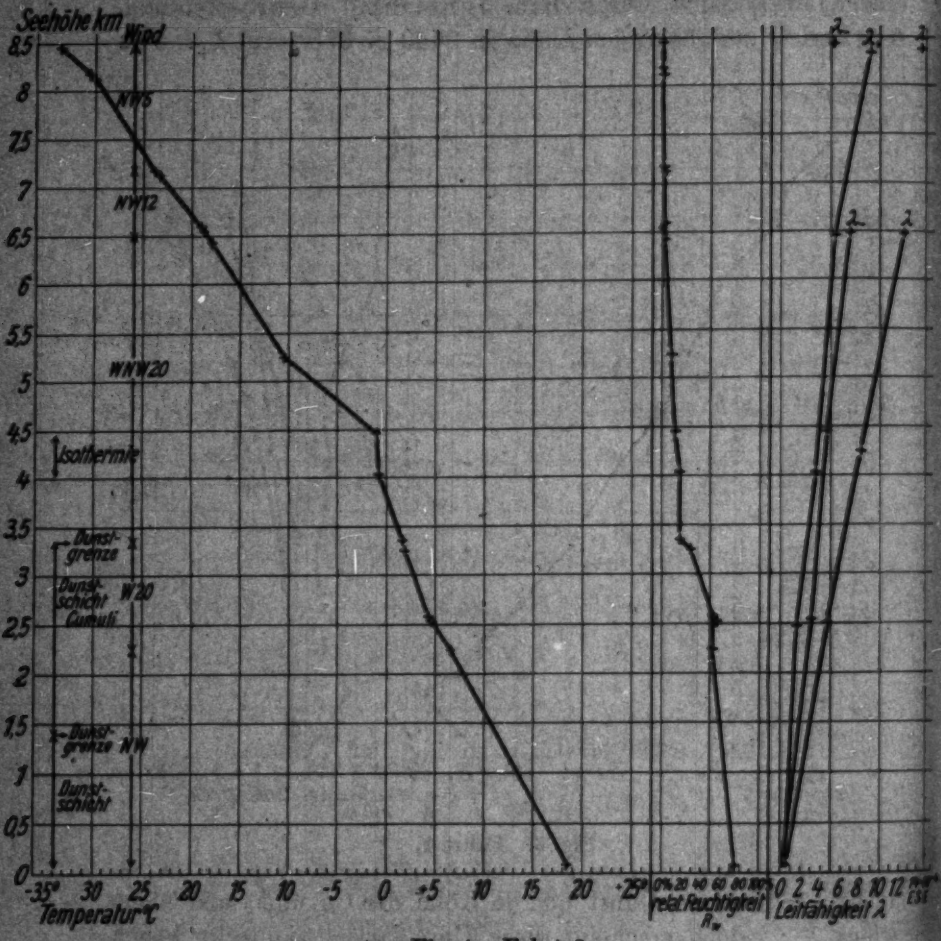


Fig. 4. Fahrt 3.

mittags CuNi im SE. Zwei Dunstschichten mit Grenzen in 1400 und 3355 m; auch in größerer Höhe Dunst. Obere Schichten sehr trocken.

b) *Leitfähigkeit:* Gleichmäßige Zunahme der Leitfähigkeit mit der Höhe bei zugleich nach oben abnehmender Stärke des bis in große Höhen reichenden Dunstes. Gewitterneigung.

Außer am Boden, wo $\lambda_+ > \lambda_-$, überwiegt λ_- im Bereich der Cu und darüber. In 8435 m λ_--Werte wahrscheinlich zu klein

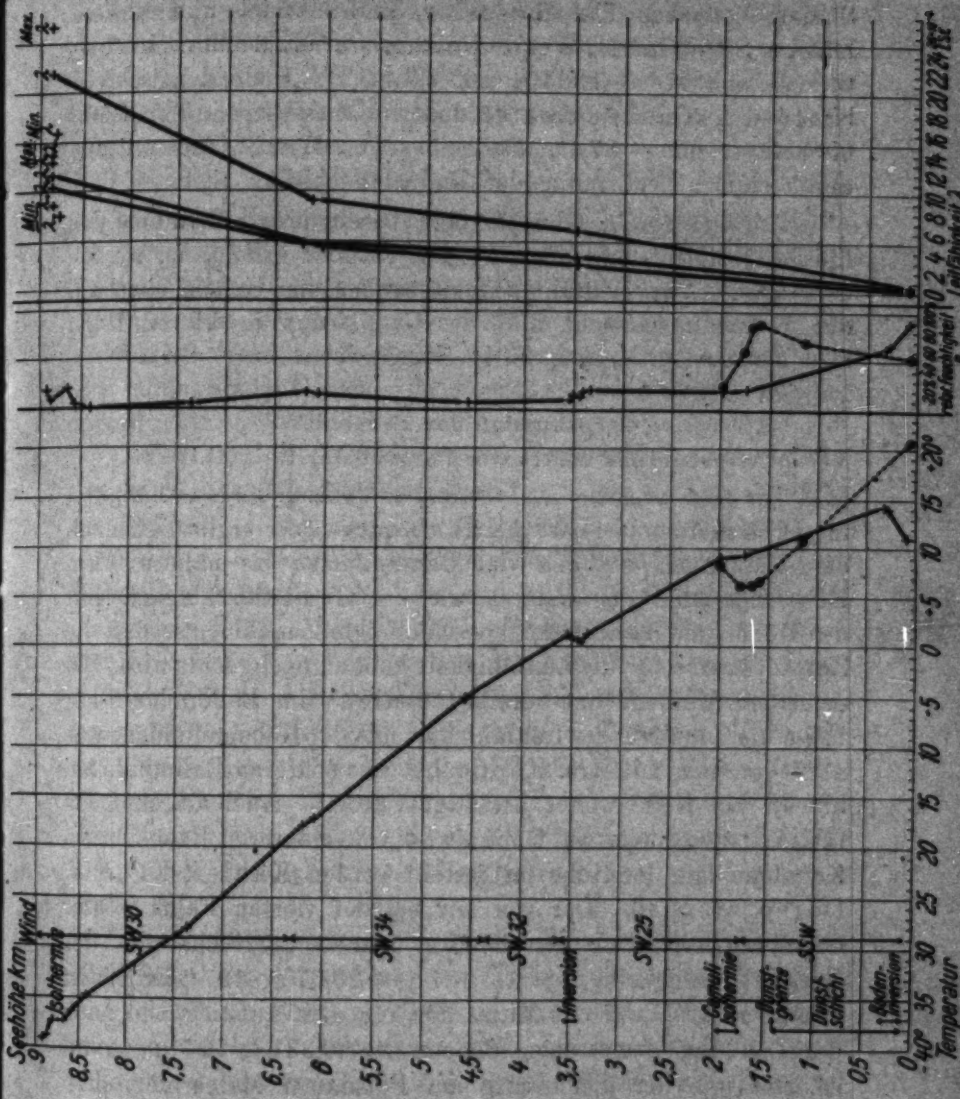


Fig. 5. Fahrt 4.

wegen zu geringer Aspiration bei relativ zu hohem Entladungspotential.

Fahrt 4. a) *Wetter:* Wetterlage antizyklonal. Hochdruckrücken ostwestlich über Mitteldeutschland, zwei Hochs (770)

südlich Irland und über Karpathen. Tief (755) über Nordskandinavien, mit V-Ausläufer nach S bis Nordwestdeutschland. Südliches flaches Tief (765) über Südfrankreich und Italien. Mäßige SW-Winde. Wenig Wolken, Cu bis 1990 m in Isothermie von 1740—1985 m mit 9,3—9,1°. Bodendunstschicht bis 1410 m (Grenze); darüber dunstfrei. Isothermie von 8665 bis 8800 m mit — 37,4°. Bodeninversion verschwindet mittags durch starke Erwärmung der Bodenluftschicht.

b) *Leitfähigkeit:* Gleichmäßige, beschleunigte Zunahme der Leitfähigkeit in der Höhe. $\lambda_+ > \lambda_-$, außer in 8865 m, wo λ_- überwiegt. Alle Leitfähigkeitsmessungen im Ballon oberhalb der Bodendunstschicht und des Cu-Niveaus in klarer Luft, also meteorologisch ungestörte Normalwerte.

4. Diskussion der Ergebnisse.

a) Allgemeiner vertikaler Verlauf der Leitfähigkeit.

Für den allgemeinen vertikalen Verlauf der Leitfähigkeit in der freien Atmosphäre bei Hochdruckwetter ergibt sich nach den Messungen bei den vier Ballonfahrten bis nahezu 9 km Höhe Zunahme der polaren wie der Gesamtleitfähigkeit mit der Höhe, und zwar häufig beschleunigte Zunahme, so daß die Zustandskurve für die Leitfähigkeit konkav nach rechts wird. Mit derselben Methode hat bereits Gerdien[1]) im Ballon bis 6 km Höhe die Zunahme der Leitfähigkeit mit der Höhe gefunden, was auch von mir mit Hrn. Koppe bei vier späteren Ballonfahrten bis 4,1 km Höhe weiter bestätigt wurde.[2]) Auch durch Leitfähigkeitsmessungen im Gebirge ist von mehreren Beobachtern Zunahme mit der Höhe festgestellt worden (Kähler, Knoche, Dorno, Gockel). Der von mir bei der vierten Fahrt in der obersten Höhenstufe von 8865 m gemessene Höchstwert der Gesamtleitfähigkeit ($\lambda = \lambda_+ + \lambda_- = 26{,}57 \times 10^{-4}$ ESE) ist 80mal so groß wie das Mittel der vor dem Aufstieg und nach der Landung gemessenen Bodenwerte ($0{,}331 \times 10^{-4}$), 44mal so groß wie der gleichzeitig am Potsdamer Meteorologischen Observatorium gemessene Bodenwert ($0{,}60 \times 10^{-4}$) und 28mal

1) H. Gerdien, Gött. Nachr. 1905. S. 240, 258 und 447; Phys. Ztschr. 6. S. 800. 1905.

2) A. Wigand, Phys. Ztschr. 22. S. 86. 1921.

so groß wie der Potsdamer Mittelwert für normale Tage $(0{,}95 \times 10^{-4})$.[1])

Zum Verständnis der Leitfähigkeitszunahme mit der Höhe hat man zu beachten, daß die polare Leitfähigkeit $\lambda_p = E_p \cdot v_p$ definiert ist als das Produkt aus polarem Ionengehalt E_p und polarer Ionenbeweglichkeit v_p, und daß der Höhenverlauf jedes dieser beiden Faktoren für die Veränderung von λ_p verantwortlich gemacht werden muß.

Unzweifelhaft von großem Einfluß ist dabei die *Ionenbeweglichkeit*, die mit der Höhe angenähert proportional der Luftdruckerniedrigung zunimmt. Wie Gerdien[2]) gefunden hat und ich gemeinsam mit Hrn. Koppe bestätigen konnte[3]), ist die Ionenbeweglichkeit in der freien Atmosphäre oberhalb der Bodendunstschicht sogar noch größer als entsprechend dem Luftdruck.

Aber auch die Beteiligung der Änderung des *Ionengehaltes* am vertikalen Leitfähigkeitsverlauf ist beträchtlich. Infolge der Höhenverteilung der normalen atmosphärischen Ionisatoren (radioaktive Substanzen und durchdringende Strahlung) und durch den Einfluß von Dunst und Wolken auf die Wiedervereinigung der Ionen nimmt der Ionengehalt im allgemeinen mit der Höhe zu, abgesehen von den untersten Schichten mit Dunst und Wolken, wo man Konstanz und Abnahme des Ionengehaltes beim Aufsteigen findet.[3]) Diese letztere Tatsache äußert sich im allgemeinen Verlauf der Leitfähigkeitskurve durch relativ geringe Zunahme in den untersten Schichten, verglichen mit dem Kurvenverlauf der höheren Schichten, oder gar gelegentlich durch anfängliche Leitfähigkeitsabnahme beim Aufstieg (Fahrt 1).

Eine nähere Erörterung dieser Zusammenhänge soll der anschließenden Abhandlung von Hrn. Koppe und mir über Ionengehalt und Beweglichkeit in der freien Atmosphäre vorbehalten bleiben. Dort wird auch auf die meteorologischen Einflüsse weiter einzugehen sein, besonders auf die Luftfeuchtigkeit, deren Wirkung auf die Leitfähigkeit hier noch nicht klar

---

1) K. Kähler, Phys. Ztschr. 13. S. 1216. 1912.
2) H. Gerdien, Gött. Nachr. 1903. S. 383; 1904. S. 277.
3) A. Wigand, Physik. Ztschr. 22. S. 36. 1921.

zutage tritt und erst in ihrer Beziehung zu Ionengehalt (Wiedervereinigung) und Beweglichkeit erkennbar werden kann.

Daß die Leitfähigkeit mit zunehmender Trübung der Luft durch Dunst und Nebel, sowie bei zunehmendem Gehalt an Kondensationskernen abnimmt, ist eine durch zahlreiche Bodenbeobachtungen[1]) und auch schon bei den Gerdienschen Ballonfahrten für Dunst festgestellte Tatsache. Sie erklärt sich einfach dadurch, daß die hauptsächlich für die Leitfähigkeit in Betracht kommenden kleinen, leichtbeweglichen Ionen infolge ihrer Anlagerung an Dunst- und Nebelteilchen eine Verkleinerung ihrer Beweglichkeit erfahren, sowie durch Verstärkung des Vorganges der Wiedervereinigung an Zahl geringer werden.

Auch unsere Ballonfahrten geben Beispiele hierfür, besonders deutlich Fahrt 1, wo in der untersten Stufe der Zusammenhang der Leitfähigkeit mit Dunststärke und Kondensationskernzahl, sowie im AStr-Niveau der Einfluß der Wolken auf die in ihnen gemessene Leitfähigkeit ersichtlich ist.

Der allgemeine vertikale Verlauf der Leitfähigkeit läßt bei weiterem Ansteigen über 9 km eine weitere starke Leitfähigkeitszunahme erwarten, derart, daß in sehr großen, von Luftfahrzeugen jedoch nicht mehr erreichbaren Höhen mit einer enorm hohen Leitfähigkeit zu rechnen ist. Das stimmt überein mit der Vorstellung, die man sich auf Grund der erdmagnetischen Variationen und der Schwankungen der funktelegraphischen Reichweite über den elektrischen Zustand der obersten Atmosphärenschichten gebildet hat. Verantwortlich für diese Leitfähigkeitszunahme ist zunächst bei weiterem Anstieg aus der Troposphäre in die Stratosphäre die entsprechend der Luftdruckerniedrigung zunehmende Ionenbeweglichkeit, die für sehr niedrige Drucke durch das Auftreten freier negativer Elektronen besonders groß werden wird. Ferner ist eine weitere Leitfähigkeitszunahme mit der Höhe zu erwarten wegen des mit der Höhe voraussichtlich beschleunigt wachsenden Ionengehaltes; denn die als Ionisator maßgebende, von oben kommende durchdringende Strahlung nimmt bereits in den oberen Schichten der Troposphäre mit der Höhe beschleunigt an Intensität

1) Z. B. A. Gockel, Luftelektrische Beobachtungen, Neue Denkschr. d. Schweiz. Naturforsch. Ges. 54. Abh. 1. 1917.

zu[1]); und außerdem kommt vielleicht von der Sonne her in sehr großen Höhen der Atmosphäre neben Korpuskularstrahlen auch ultraviolette Strahlung als Ionisator hinzu, falls diese Strahlung dort die zur Luftionisierung hinreichend kurzen, in den tieferen Schichten bis 9 km Höhe nach meinen Messungen[2]) nicht vorhandenen Wellenlängen enthält.

b) Unipolarität.

Eine erschöpfende Behandlung des Problems der Unipolarität in der freien Atmosphäre läßt sich nicht mit der Leitfähigkeit allein, sondern nur, wenn ihre Faktoren Ionengehalt und Beweglichkeit getrennt bekannt sind, durchführen; denn es kann z. B. vorkommen, daß infolge der polar verschiedenen Beweglichkeiten gleichzeitig bei der Leitfähigkeit $\lambda_+ > \lambda_-$ und beim Ionengehalt $E_+ > E_-$ ist oder umgekehrt. Als erschwerend kommt hinzu, daß man die polaren Leitfähigkeitswerte ebensowenig wie die polaren Werte des Ionengehalts, soweit sie nach den bisherigen Methoden im Ballon bestimmt wurden, als quantitativ hinreichend gesichert ansehen kann, um weitgehende Folgerungen daran zu knüpfen, da eine Fälschung dieser Werte durch die Wirkung der Feldverteilung um den Ballonkorb nie ganz ausgeschlossen ist.

Immerhin haben die folgenden Ergebnisse unserer Ballonfahrten für den Einfluß der meteorologischen Bedingungen auf die Unipolarität der Leitfähigkeit $q = \lambda_+/\lambda_-$ doch einige Wahrscheinlichkeit für sich. Eine nähere Analyse bleibt der anschließenden Abhandlung über Ionengehalt und Ionenbeweglichlichkeit von Hrn. Koppe und mir vorbehalten.

Die Leitfähigkeitsmessungen am Boden ergeben fast durchweg ein Überwiegen von λ_+, und zwar kommt der Quotient $q = \lambda_+/\lambda_-$ um so näher der 1, je mehr die Luft der Beobachtungsstelle dem Einfluß des Erdfeldes entzogen ist[3]); denn hier ist die Influenzladung der Meßstelle im Erdfelde negativ und äußert sich (umgekehrt wie im Ballon) durch Anreicherung der

---

1) W. Kolhörster, Verhandl. d. D. Phys. Ges. 15. S. 1111. 1913; 16. S. 719. 1914; Physik. Zeitschr. 14. S. 1153. 1913.

2) A. Wigand, Verh. d. D. Phys. Ges. 15. S. 1090. 1913; Physik. Ztschr. 14. S. 1144. 1913.

3) E. v. Schweidler, Verhandl. d. D. Phys. Ges. 11. S. 510. 1909.

Luft mit positiven und Verarmung an negativen Ionen.[1]) Im Ballon dagegen wird der Einfluß des Erdfeldes, wenn er sich bemerkbar macht, infolge der positiven Influenzladung des Korbes die Unipolarität q verkleinern.

Unsere Ballonmessungen ergeben in geringeren wie in größeren Höhen für die Unipolarität q fast ebensooft Werte größer wie kleiner als 1. Ein allgemeines typisches Überwiegen der Leitfähigkeit eines Vorzeichens in der freien Atmosphäre ist also nicht erkennbar. Aber Zusammenhänge zwischen *Wolkenbildung* und Unipolarität treten deutlich hervor, sowohl für Schichtwolken, wie auch besonders für Cu und CuNi bei Gewitterlage.

Nahe unterhalb des AStr bei Fahrt 1 ist $\lambda_+ > \lambda_-$, nahe über dem AStr dagegen $\lambda_+ < \lambda_-$. Dies Verhalten der Leitfähigkeit scheint auch bei tieferen, dem Erdboden nicht aufliegende *Schichtwolken* die Regel zu sein, da wir es auch bei drei späteren Ballonfahrten angetroffen haben[2]); jedoch wurde dabei die gleichzeitige Unipolarität des Ionengehaltes zuweilen entgegengesetzt gefunden, woraus eine starke, polar verschiedenartige Beeinflussung der Beweglichkeit der kleinen Ionen durch nahe Wolkengrenzen folgt.

Bei *Gewitterneigung* ist für solche Höhen, in denen bereits Bildung von Cu und CuNi einzusetzen begonnen hat und die Luft mit Dunst erfüllt ist, offenbar in der Regel $\lambda_+ < \lambda_-$. Wir fanden dies Verhalten durchweg bei den Fahrten 2 und 3 und auch bei einer späteren Ballonfahrt[2]), bei der sich ergab, daß das Überwiegen von λ_- in einem ausgesprochenen Überwiegen des Gehaltes an negativen Ionen in der zur Gewitterbildung neigenden Luft seine Ursache hatte.

Die gleiche Unipolarität der Leitfähigkeit stellte schon Gerdien[3]) bei einer Ballonfahrt in der Nachbarschaft von Gewitterwolken fest, und auch am Erdboden wird häufig[4]) bei Gewitterlage ein Überwiegen des negativen Ionengehaltes gefunden, im Gegensatz zu dem normalen Verhalten $E_+ > E_-$.

---

1) W. F. G. Swann, Terr. Magn. 19. S. 205. 1914; A. Gockel, a. a. O. S. 34.

2) A. Wigand, Physik. Zschr. 22. S. 36. 1921.

3) H. Gerdien, Gött. Nachr. 1905. S. 447.

4) Z. B. A. Gockel, a. a. O. S. 21.

Eine befriedigende Theorie der Niederschlags- und Gewitterelektrizität wird diesen Unipolaritätsverhältnissen Rechnung tragen müssen, darf sich also nicht nur auf die Betrachtung des elektrischen Verhaltens der Kondensationsprodukte beschränken, ohne die in der Disposition zur Gewitterbildung zum Ausdruck kommenden und der Kondensation vorausgehenden spezifischen Verhältnisse der Luftionisation zu berücksichtigen.

c) Schwankungen.

Entsprechend den Erfahrungen, die man auch bei Leitfähigkeitsmessungen am Boden macht, sind die in einer bestimmten Höhe gefundenen *Schwankungen der Leitfähigkeit* bei unseren Ballonfahrten mitunter nicht unerheblich. Diese Schwankungen äußern sich einerseits in den Unterschieden der Mittelwerte der Leitfähigkeit an verschiedenen Tagen („Mittelschwankungen") und andererseits in den Abweichungen der Einzelwerte einer zeitlich zusammenhängenden Beobachtungsreihe einer Höhenstufe vom Mittelwerte dieser Stufe („Einzelschwankungen"). Die Mittelschwankungen betragen gelegentlich bis über 50 Proz. Bei den Einzelschwankungen kommen Abweichungen der Einzelwerte vom Mittel bis zu 50 und 70 Proz. vor (Fahrt 2), während in mehreren anderen Fällen diese Schwankungen ganz gering sind und nur wenige Prozente betragen.

Alle derartigen Schwankungen sind durchaus als *reell* und nicht etwa als auf Beobachtungsfehlern beruhend anzusehen. Denn neben dem Einfluß der *Ortsverschiedenheit*, der bei den Mittelschwankungen mitspielen dürfte, da die 4 Fahrten von Bitterfeld aus nach verschiedenen Himmelsrichtungen hin gingen, kommt die möglicherweise *schwankende Intensität der Ionisatoren* in Betracht; die radioaktiven Substanzen der Atmosphäre können z. B. infolge gröberer Struktur der Luftbewegung ungleichmäßig verteilt sein. Besonders aber sind es die nachweisbaren *meteorologischen Einflüsse*, die zur Erklärung sämtlicher Schwankungen der Leitfähigkeit voll ausreichen können, wie sich durch nähere Betrachtung folgender beiden Fälle zeigen läßt:

1. Bei Fahrt 2 war die Luftschichtung nach der vertikalen Temperaturverteilung unstabil, und es lag grobe Windstruktur mit starker vertikaler Luftbewegung vor, was sich außer in

der lebhaften Bildung von Cu und CuNi auch in den am unruhigen Verlauf des Barogramms erkennbaren Höhenschwankungen für die Gleichgewichtslagen des Ballons äußerte. Als Folge davon fand im Korbe häufig *Luftwechsel* statt, wodurch zunächst die Unipolarität im Sinne einer Vergrößerung von λ_- und Verkleinerung von λ_+ beeinflußt werden kann, was sich in Schwankungen dieser Größen äußern muß; denn die aus der Umgebung des Korbes stammende Luft steht unter der Wirkung der im deformierten Erdfelde influenzierten positiven Korbladung. Sodann kann es bei starker Vertikalbewegung auch vorkommen, daß dem Korbe Luft aus geringerer oder größerer Höhe mit merklich abweichenden Werten von Feuchtigkeit, Temperatur und Dunstgehalt und damit verschieden großer Leitfähigkeit schnell zugeführt wird, wodurch für gleiche Seehöhe Schwankungen der Leitfähigkeit ebenso wie der meteorologischen Elemente auftreten. Bei Fahrt 2 in 2190 und 1140 m Höhe (nahe unter einem Dunststreifen in 1185 m) sind diese jedenfalls auf Luftwechsel im Korbe beruhenden Leitfähigkeitsschwankungen besonders auffallend.

2. Bei Fahrt 4 in der obersten Höhenstufe (8860 m) fuhr der Ballon während der Leitfähigkeitsmessungen über eine Stunde lang unter andauernden kleinen Vertikalpendelungen, ohne in die von 8665—8800 m reichende Isothermie von $-37{,}4°$ erheblich einzusinken, in einer sehr instabilen Schicht mit schneller Temperaturabnahme nach oben und starken Änderungen der Feuchtigkeit, was bei der tiefen Temperatur durch die Angaben des feuchten Thermometers, wenn auch nicht quantitativ richtig ausgedrückt, so doch wenigstens angedeutet wird. Die dort beobachteten großen Schwankungen der Leitfähigkeit sind daher durch Luftwechsel im Korbe hinreichend verständlich.

5. Zusammenfassung.

1. Bei 4 Freiballonfahrten wurden *Messungen der Leitfähigkeit bis 8,9 km Höhe* ausgeführt, mit gleichzeitigen meteorologischen Beobachtungen, besonders für die Luftschichtung.

2. Die *Fehlerquellen* der verwendeten Gerdienschen Aspirationsmethode und der Einfluß der *Ausgleichung* des Ballons auf die polaren Leitfähigkeiten λ_+ und λ_- werden untersucht.

3. Für den *allgemeinen vertikalen Verlauf der Leitfähigkeit* in der freien Atmosphäre bei Hochdruckwetter ergibt sich bis nahezu 9 km Höhe Zunahme mit der Höhe, häufig beschleunigte Zunahme, maximal bis zum 80fachen des Bodenwertes der Leitfähigkeit. In der untersten Luftschicht mit Dunst und Wolken wächst die Leitfähigkeit beim Aufstiege nur langsam oder nimmt gelegentlich auch ab. Die Beteiligung der Ionenbeweglichkeit und des Ionengehaltes am Höhenverlauf der Leitfähigkeit wird erörtert.

4. Die *Unipolarität* der Leitfähigkeit $q = \lambda_+/\lambda_-$ hatte in allen Höhen fast ebensooft Werte größer wie kleiner als 1. Zwischen Unipolarität und Wolkenbildung ergeben sich Zusammenhänge: für Schichtwolken ein Überwiegen von λ_+ unter und von λ_- über der Wolke; für Cu und CuNi bei Gewitterneigung und Dunst durchweg überwiegendes λ_-.

5. Die beobachteten *Schwankungen* der Leitfähigkeit werden diskutiert.

Für diese Untersuchungen standen Mittel aus der Aerophysikalischen Stiftung Halle zur Verfügung.

Halle a/S., Physik. Inst. der Universität, im August 1921.

(Eingegangen 30. August 1921.)

2. *Über die magnetische Viskosität in sehr dünnen Eisendrähten und ihre Abhängigkeit von der Magnetisierung und der Temperatur;* *von B. Wwedensky.*

§ 1. Einleitung.

Seitdem H. v. Helmholtz[1]) die Frage über die Entmagnetisierungsgeschwindigkeit des wirbelstromlosen Eisens aufgestellt hatte und sie als unmeßbar groß erklärte, haben sich mit dieser Frage nur wenige Forscher befaßt; erst Gildemeister[2]) war es zu beweisen gelungen, daß die Entmagnetisierungszeit in dünnen Drähten eine meßbare, obgleich auch sehr kleine Größe besitzt. Gildemeister untersuchte den Abfall der Magnetisierung in Eisendrähten von 0,185 mm Durchmesser in Gestalt von Bündeln von ungefähr gleichem Verhältnis der Länge zur Breite Λ ($22{,}7 < \Lambda < 35{,}6$); er fand, daß in diesem Falle die Magnetisierung bis zur Hälfte ihres Anfangswertes in Verlauf von $^1/_{300\,000}$ bis $^1/_{600\,000}$ Sek. abfiel.

Da die Erscheinung in engstem Zusammenhang mit anderen magnetischen Eigenschaften des Eisens steht, und da sie auch Interesse darbietet vom Standpunkt der Eigenperioden von Elementarmagneten, die Arkadiew im Jahre 1913 gefunden hat[3]) und die neuerdings Gans bestätigt und mittels der Arkadiewschen Theorie des elektromagnetischen Feldes in ferromagnetischen Metallen wiederum berechnet hat[4]),

1) H. v. Helmholtz, Pogg. Ann. **83.** S. 505. 1851.

2) M. Gildemeister, Ann. d. Phys. **23.** S. 401. 1907. Daselbst sind auch sämtliche Literaturangaben über frühere Arbeiten zu finden, die sich mit dem Abfall des „raschverschwindenden" Teiles der Magnetisierung beschäftigen. Die Arbeiten, die den „langsamverschwindenden" Teil untersuchen, sind sehr zahlreich, gehören aber nicht hierher (vgl. z. B. A. Bernini, Nuov. Cim. **2.** S. 291. 1911 u. **3.** S. 295. 1912).

3) W. Arkadiew, Physik. Zeitschr. **14.** S. 928. 1913.

4) R. Gans u. R. G. Loyarte, Ann. d. Phys. **64.** S. 209. 1921; siehe auch W. Arkadiew, Ann. d. Phys. **65.** S. 643. 1921; **66.** S. 130. 1921.

so schlug Hr. Prof. W. Arkadiew mir vor, die Entmagnetisierungsgeschwindigkeit in Eisendrähten verschiedener — und besonders sehr kleiner — Durchmesser zu untersuchen in Gestalt von Bündeln verschiedener A und besonders in Ringgestalt.

§ 2. Fragestellung und Methode.

Die Endlichkeit der (Um)Magnetisierungsgeschwindigkeit bzw. die Unfähigkeit der Magnetisierung, den Änderungen des äußeren magnetischen Feldes momentan zu folgen, äußert sich z. B. in der öfters untersuchten Verminderung der Permeabilität im schnell oszillierenden magnetischen Felde.[1]) Hier wird dagegen der Verlauf der spontanen Entmagnetisierung untersucht, wenn das Eisen, frei vom äußeren Zwange, sich mit Geschwindigkeit entmagnetisiert, die ausschließlich von inneren Eigenschaften des Stoffes bedingt ist.

Es werde ein Eisendrahtbündel E (Fig. 1) im Felde der Spule S magnetisiert. Zur Zeit $t = 0$ öffnet sich der Spulenstrom; unter passender Wahl der Spulenkonstanten verschwindet er praktisch momentan, so daß man hier es tatsächlich mit der *Selbst*entmagnetisierung des Eisens zu tun hat. Verbinden wir[2]) nach einer kurzen, aber exakt meßbaren Zeit (eine bzw. wenige Milliontel der Sekunde) seit dem Öffnen des Spulenstromes die Spule mit einem ballistischen Galvanometer G, so mißt sein Ausschlag die zur Zeit $t = \tau$ im Eisen noch vorhandene Magnetisierung. Es handelt sich hier ausschließlich um das Verschwinden der *temporären* Magnetisierung (im weiteren einfach „Magnetisierung").

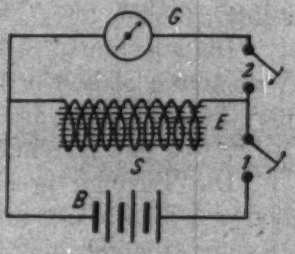


Fig. 1.

Auf diese Weise wurde die Wirkung des äußeren Feldes und der Temperatur auf den untersuchten Vorgang mit Hilfe eines Helmholtz-Edelmannschen Pendelunterbrechers ge-

1) M. Wien, Wied. Ann. **66.** S. 859. 1898; I. Klemenčič, Wied. Ann. **50.** S. 456. 1893; **53.** S. 707. 1894; W. Arkadiew, Ann. d. Phys. **45.** S. 133. 1914; **58.** S. 105. 1919; Physik. Zeitschr. **14.** S. 561. 1913.
2) H. v. Helmholtz, a. a. O.

prüft, während die Wirbelstromwirkung an der Hand des früher[1]) veröffentlichten Verfahrens in Rechnung gezogen ist.

§ 3. Die Apparate.

A. *Pendelunterbrecher.* — Dieser bestand aus drei[2]) von der Firma Edelmann, München bezogenen Schlitten mit Kontakten und Mikrometerschrauben[3]), montiert auf einem soliden Eichenholzgestell, das zugleich die kegelförmigen Spitzenlager für die Achse des Pendelkörpers (massiver Eisenrahmen) trug.

Das Strom*schließen* erfolgte mittels des Schlages des Pendelkörpers auf den oberen scharfen Rand des *Öffnungs*hebels.[4]) Die kurze Dauer des Kontaktes zwischen diesen beiden Körpern ($1{,}4 \cdot 10^{-4}$ Sek.) war wegen der Kürze der beobachteten Vorgänge vollständig ausreichend. Da so das Galvanometer mit der Spule nur eine kurze Zeit in Verbindung stand, fielen die lästige Vergrößerung der Galvanometerdämpfung[5]), die Wirkung der thermoelektrischen Ströme u. a. m. von selbst gänzlich fort.

Die angeführte Schaltungsweise (Fig. 2) (dauernde leitende Verbindung zwischen 1 und *P*) ist die einzige mögliche, da der Pendelkörper die Hebelspitzen mit entblößtem Metall trifft, was eine leitende Verbindung mit sich führt.

Die Eichung geschah mittels der Messung von durchflossenen Elektrizitätsmengen (Pouillet); als Mittel aus vielen Messungen ergab sich für die Zeit, die $^1/_{200}$ der Schraubenumdrehung entsprach, der Wert[6]) $1{,}01 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}06 \cdot 10^{-6}$ Sek., rund $1 \cdot 10^{-6}$ Sek.

Dieser Wert, wie auch sonst die Zuverlässigkeit der Arbeit des Apparates, wurden vielseitig an der Untersuchung ver-

---

1) B. Wwedensky, Ann. d. Phys. **64.** S. 609. 1921.

2) Von diesen waren nur zwei in Gebrauch.

3) Ausführliche Beschreibung: M. Th. Edelmann, Ann. d. Phys. **8.** S. 274. 1900; vgl. auch M. Gildemeister u. O. Weiss, Ann. d. Phys. **17.** S. 174. 1905.

4) Nachträglich erfuhr ich, daß dieses Verfahren bereits von R. Seidler (Ann. d. Phys. **32.** S. 339. 1910) angewandt wurde.

5) Vgl. M. Gildemeister, a. a. O.

6) Ermittelt aus Messungen, die den Verschiebungen von wenigen Hundertsteln der Schraubenumdrehung entsprachen, um den Versuchsverhältnissen möglichst nahe zu kommen. Die Selbstinduktion wurde durch die passende Wahl des Widerstandes unterdrückt.

schiedener wohl bekannter periodischer und besonders aperiodischer Vorgänge (Kondensatorladung) geprüft.

Diese Versuche lehrten, daß schon bei geringer Zahl der Beobachtungen der Apparat die Zeitwerte bis auf wenige 10^{-7} Sek. sicher angibt. Aber doch wurde die fortwährende Kontrollierung seiner Arbeit geübt, zu welchem Zwecke man durch Öffnen des Schlüssels *K* (Fig. 2) die Spule *S* absonderte,

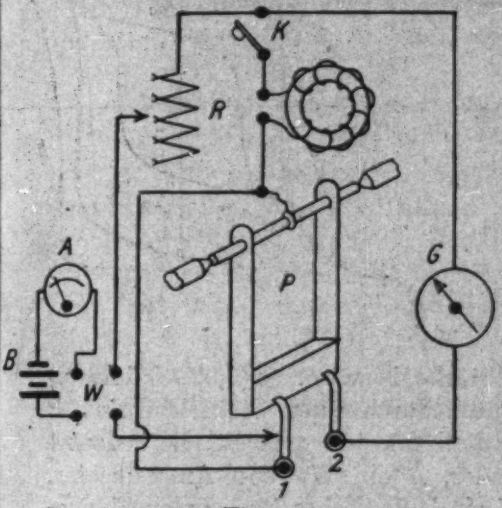


Fig. 2.

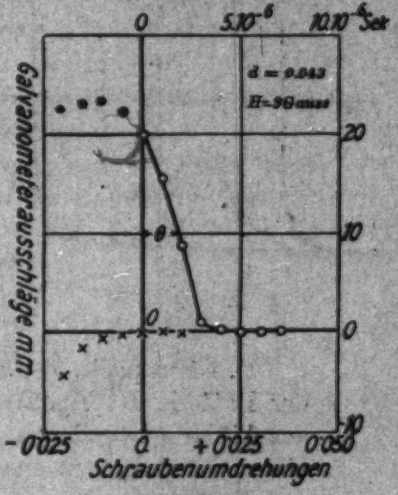


Fig. 3.

und in dem übrigbleibenden Kreise den Anstieg des Stromes direkt maß; so konnte man den „Nullpunkt" sogar *während der Messung selbst bestimmen* und die Methode der „abwechselnden Ablesungen" (einmal mit geschlossenem, das andere Mal mit geöffnetem *K*) anwenden. Fig. 3 gibt ein Beispiel einer aufgenommenen Kurve (voller Strich, weiße Kreise) dar, während die schwarzen Kreise dem Teil der Kurve entsprechen, wo die Stromschließung der Stromöffnung vorangeht. Die beiden Kurventeile werden durch den „Nullpunkt" 0 getrennt, wo Öffnen und Schließen gleichzeitig erfolgen. Den Nullpunkt erkennt man am Verschwinden der Galvanometerausschläge bei geöffnetem Schlüssel *K* (Kreuze in der Fig. 3). Den untersuchten Vorgang stellt der im Diagramm rechts von der Geraden *OO* gelegene Teil dar.

B. *Eisendrähte.* — Ringe und Bündel wurden bei heller Rotglut in CO_2-Atmosphäre durchgeglüht und nachher mit

Paraffin durchtränkt. In Fig. 4 sind die Hysteresisschleifen der dünnen Drähte angegeben; elektrische Leitfähigkeit vgl. Tab. I und II.

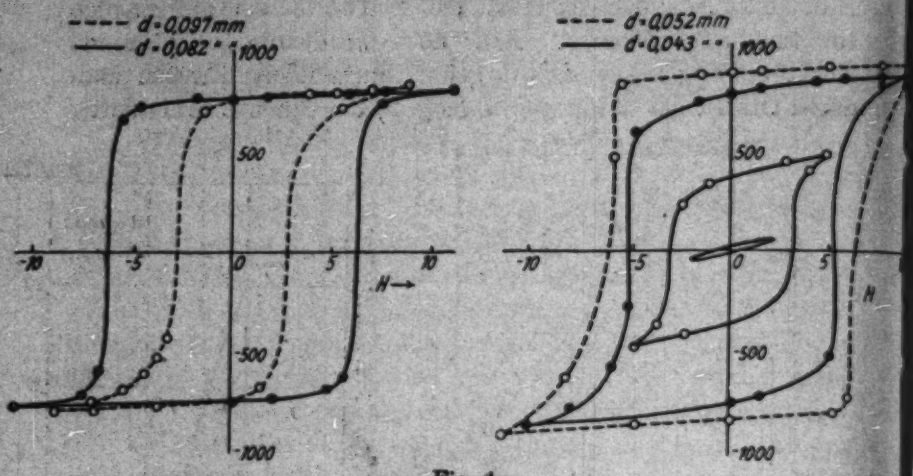


Fig. 4.

C. *Stromquelle.* — Die Stärke des Stromes (0,02—0,5 Amp.) der Batterie B (Fig. 2) wurde durch einen Stöpselrheostat R aus bifilar gewundenen Nickelindrähten geregelt, W bedeutet einen Quecksilberstromwender, A ein Weston-Amperemeter.

D. *Galvanometer.* — G, ein ballistisches Drehspulengalvanometer von Hartmann & Braun, besaß für die kleinere Wickelung (die ausschließlich angewandt wurde) die Empfindlichkeit von 6,003 Skalenteile pro 1 Mikrocoulomb (175 cm Skalenabstand) und volle Periode von 12 Sek.; die Widerstände bzw. Selbstinduktionskoeffiziente der beiden Wickelungen waren 5,5 und 100 Ohm bzw. $2{,}10^5$ und $1{,}3 \cdot 10^7$ cm. Alle Zuleitungen waren möglichst kurz gewählt.

Tabelle I.

Drahtringe.

Drahtdurchmesser . . mm	0,50	0,16	0,097	0,082	0,052	0,043
Leitfähigk. des Drahtes $10^5 \cdot \sigma$ C.G.S. el.-m.	6,48	8,91	6,70	6,76	6,29	6,59
Gewicht des Ringes . g	0,51	2,25	1,89	3,13	2,55	1,85
Mittlerer Durchmesser d. Ringes . . . . . cm	1,70	1,94	1,68	1,94	1,94	1,94
Querschnitt[1]) des Eisens S . . . . . cm^2	0,008	0,046	0,046	0,066	0,053	0,040

1) Nach dem Gewicht und Durchmesser ermittelt.

Tabelle II.

Drahtbündel.

Drahtdurchmesser . . mm	1,74	0,50	0,36	0,16	0,043	0,043	0,043
Leitfähigkeit d. Drahtes $10^5 \cdot \sigma$ C.G.S. el.-m. .	7,05	6,48	9,76	8,91	6,59	6,59	6,59
Gewicht des Bündels . g	5,2	1,47	0,45	1,85	0,31	0,95	0,76
Länge l des Bündels . cm	7,0	9,4	8,0	8,5	6,7	6,7	1,5
Dicke δ des Bündels . cm	0,35	0,17	0,1	0,3	0,10	0,30	0,5
$\lambda = \frac{l}{\delta}$	20	55	80	28	67	22	3

§ 4. Die Theorie der Methode und die Konstanten der Spulenwicklungen.

A. Wir betrachten die Spulenwicklung als einen Kreis mit der Selbstinduktion L[1]) und der an den Wicklungsenden konzentrierten Kapazität C; es sei (Fig. 5): i_t und V_t — die Stromstärke und die Potentialdifferenz der Spule zur Zeit t; die Anfangswerte (für $t = 0$) i_0 und V_0 sind miteinander und mit dem Widerstand r der Spule durch die Beziehung verknüpft: $V_0 = i_0 r$. Ferner bedeute: $j = -C\frac{dV}{dt}$ den Entladungsstrom der Spulenkapazität, J den Strom im Galvanometer (mit Widerstand g und Selbstinduktion l) und N den verschwindenden Induktionsfluß durch die n-Windungen der Wicklung, wobei also

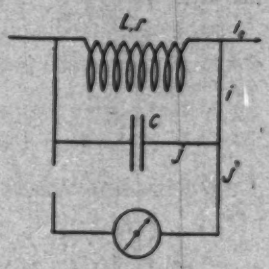


Fig. 5.

$$N_t = L i_t + 4\pi n S I_t$$

(S — Querschnitt des Eisens, I — *verschwindende* Magnetisierung).

Dann haben wir[2]) für das Stromintegral im Galvanometer, falls es zur Zeit τ an die Spulenenden angeschlossen wird:

$$(1)\quad \left\{ Q_\tau = \int_\tau^\infty J\,dt = \frac{1}{r+g}\,[N_\tau - C r V_\tau] = \frac{1}{r+g}\right.$$
$$\left. [4\pi n S I + L i_\tau - C r V_\tau],\right.$$

1) L ist die Selbstinduktion der *leeren* Wicklung; hängt also *nicht* von den Eigenschaften des Eisens ab.

2) M. Gildemeister, a. a. O., S. 411—413.

d. h.: der Galvanometerausschlag ist ausschließlich durch diejenigen Werte von I, i und V bedingt, *die zur Zeit der Anschließung des Galvanometers* im System bestehen. Neben der Größe I sind das zweite und das dritte Glied in Klammern als „störend" zu betrachten; das dritte Glied, das von der Kapazität abhängt, ist dabei zu vernachlässigen.[1]) Wir versuchen hier zu beweisen, daß unter passender Wahl der Spulenkonstanten L, C und r auch das zweite Glied, nämlich Li_τ verschwindet.

Ist der Batteriestrom bereits geöffnet, das Galvanometer aber noch nicht angeschlossen ($0 < t < \tau$), so haben wir:

$$(2) \qquad ir = V - \frac{dN}{dt} \quad \text{und} \quad i = j = -C\frac{dV}{dt},$$

wodurch die Vorgänge in sich selbst überlassener Spule bestimmt werden. Diese Gleichungen bestehen aber auch im Augenblick der Anschließung des Galvanometers ($t = \tau$), da bei $t = \tau$ J noch gleich Null ist. Daher können wir schreiben:

$$(2') \qquad \left[\frac{d}{dt}(N - Cr\,V)\right]_{t=\tau} = V_\tau.$$

Dagegen ergeben (1) und (2)':

$$\left[\frac{dQ}{dt}\right]_{t=\tau} = \frac{1}{r+g}\left[\frac{d}{dt}(N - Cr\,V)\right]_{t=\tau} = \frac{1}{r+g}V_\tau;$$

außerdem haben wir:

$$i_\tau = -C\left(\frac{dV}{dt}\right)_\tau = -C(r+g)\left[\frac{d^2Q}{dt^2}\right]_{t=\tau},$$

also endlich mittels (1):

$$(3) \qquad \begin{cases} Q_\tau = \dfrac{1}{r+g}\,[4\pi n S I + Li - Cr\,V]_{t=\tau} \\ \quad = \dfrac{4\pi n S}{r+g}\,I_\tau - CL\left[\dfrac{d^2Q}{dt^2}\right]_\tau - Cr\left[\dfrac{dQ}{dt}\right]_\tau. \end{cases}$$

Experimentell erhalten wir nun die Beziehung $Q = f(\tau)$, die wir, auch als $Q = f(t)$ auffassen können. In diesem Sinne ist also t gleichbedeutend mit τ, so daß wir setzen können:

$$\left[\frac{dQ}{dt}\right]_\tau = \frac{dQ}{d\tau} \quad \text{und} \quad \left[\frac{d^2Q}{dt^2}\right]_\tau = \frac{d^2Q}{d\tau^2}.$$

1) M. Gildemeister, a. a. O., S. 411–413.

Diese Werte können wir mit genügender Annäherung aus den Kurven Figg. 3 und 8 bestimmen; so erhalten wir *für den größtmöglichen Wert* von $dQ/d\tau$ die Größe $10^6 \cdot Q_0$, für d^2Q/dt^2 — $10^{12} \cdot Q_0$, was nach Gleichung (3) die relative Größe der letzten Glieder gegenüber den ersten, das die untersuchte Größe direkt angibt, zu schätzen erlaubt.

B. Die Wicklungen von Ring- und geraden Spulen bestanden aus einer einzigen Lage eines seideumsponnenen Kupferdrahtes, aufgewunden: bei den Ringspulen — auf ein Hartgummifutteral, bestehend aus zwei Ringen, die den Drahtring von allen Seiten in Hartgummi eingeschlossen enthielten, bei den geraden Spulen — auf Glasröhren.

Tabelle III.

Ringspulen.

Stärke d. *Eisen*drahtes mm	0,50	0,16	0,097	0,082	0,052	0,043	leer
Äußerer Durchmesser . cm	2,37	2,55	2,30	2,55	2,55	2,53	2,55
Innerer Durchmesser . cm	1,60	1,45	1,40	1,43	1,42	1,42	1,42
Höhe . . . . . cm	1,05	1,20	1,00	1,20	1,20	1,21	1,21
Drahtstärke . . . . . mm	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18
Widerstand $10^{-9} \cdot r$ C.G.S. el.-m.	2,05	3,20	1,94	2,56	2,63	2,90	2,83
Windungszahl n . . .	122	146	125	122	127	130	125
Selbstinduktion $10^{-4} \cdot L$ C.G.S. el.-m.	—	—	—	—	—	—	2,1

Tabelle IV.

Gerade Spulen.

Bezeichnung	a	b	c
Spulenlänge h . . . . cm	8,8	4,4	1,7
Durchmesser $2R$ . . . cm	0,6	0,6	0,6
Drahtstärke δ . . . . mm	0,10	0,10	0,18
Widerstand $10^{-9} r$ C.G.S. el.-m.	19,5	10,4	1,02
Windungszahl n . . .	460	240	53
Selbstinduktion $10^{-4} L$ cm	9,20	3,03	0,59

Die Kapazität C beträgt, nach der Formel von Drude[1]) bestimmt, für die geraden Spulen ungefähr 1 cm, was wegen

1) P. Drude, Ann. d. Phys. 9. S. 302. 1902. Für den Wert „$2a$" ist durch Extrapolation 5,5 bestimmt worden.

der Wirkung der angeschlossenen Drähte und Apparate zu klein ist; andererseits besitzen auch die Ringspulen eine größere Kapazität als die geraden Spulen. Wir schätzen aber C sicher zu hoch, wenn wir dafür den Wert 100 cm $\approx 10^{-19}$ C.G.S. el.-m. annehmen.

C. Nehmen wir die ungünstigsten Werte: $L = 9{,}2 \cdot 10^{4}$ cm, $r = 2 \cdot 10^{10}$ C.G.S. el.-m. und

$$C r \frac{dQ}{dt} = 2 \cdot 10^{-8} \cdot Q_0,$$

so erhalten wir für den größten möglichen Wert der Korrektionsglieder in (3):

$$C L \frac{d^2 Q}{d\tau^2} = 10^{-3} \cdot Q_0 \quad \text{und} \quad C r \frac{dQ}{d\tau} = 2 \cdot 10^{-3} \cdot Q_0,$$

d. h. diese Glieder betragen im ungünstigsten Falle (größte Geschwindigkeit des Prozesses in dünnstem Drahte bei geringster Feldstärke) kaum mehr als 1 Proz. des Gesamtausschlages. Widrigenfalls (größte Feldstärke) sind sie etwa viermal geringer zu schätzen. Daher haben wir

$$Q_\tau = \frac{4\pi n S}{r+g} \cdot I_\tau,$$

d. h. *die Galvanometerausschläge* $a Q_\tau$ (a — ballistische Konstante des Galvanometers) *sind mit der Genauigkeit von 1 Proz. den Werten* I_τ *der Magnetisierung zur Zeit* τ *proportional.*

D. Wegen der Geringfügigkeit des Spulenstromes wird die von diesem Reststrome zur Zeit τ hervorgebrachte Feldstärke H auch gering, wie eine Überschlagsrechnung zeigt:

$$H_i = \frac{4\pi n i_\tau}{h} = 4\pi n_1 C(r+g) \frac{d^2 Q}{d\tau^2} = 4\pi \cdot 100 \cdot 10^{-19} \cdot 26 \cdot 10^{9} \cdot 10^{12} \cdot Q_0,$$

wobei h die Länge der Spule, $n_1 = n/h$ die Windungszahl pro 1 cm Länge = 20 bis 50 sind; da

$$Q_0/H_0 = 3 \text{ bis } 5 \cdot 10^{-8} \text{ C.G.S. el.-m.}$$

betrug (H_0 bedeutet den Anfangswert der Feldstärke), so ergibt sich: H_i/H_0 für gerade Spulen 7,5 bis $2 \cdot 10^{-2}$, für Ringe 8,5 bis $5{,}1 \cdot 10^{-3}$.

E. Eine Korrektion haben wir nur für den Anfangsausschlag $a\,Q_0$ vorzunehmen, wo man, um den Wert

$$\frac{4\pi n S}{r+g}\,I_0$$

zu erhalten, von Q_0 den Wert $\frac{L\,i_0}{r+g}$ abzuziehen hat. Diese Größe bestimmt sich nach dem Ausschlag der leeren Wicklung für $t = 0$.

§ 5. Messungen.

Die dünnen Drähte (0,097 bis 0,043 mm) verlangten wegen der Kürze der Vorgänge bedeutend mehr Sorgfalt als die dickeren; so z. B. wurde für den Draht 0,043 mm als Resultat einer Messungsserie das Mittel aus 3 bis 6 Messungsreihen (vgl. Tab. V) angesehen, und als endgültiges Resultat wiederum das Mittel aus 2 bis 5 solcher Serien bestimmt (vgl. Tab. VI), während bei dicken Drähten 3 bis 5 Messungsreihen ausreichten.

Tabelle V. Eisenring.

Drahtstärke 0,043 mm; Feldstärke 10,5 Gauss.

Schraubenumdrehungen	Zeit $10^6\,t$ Sek.	Messungsreihen						Mittel
		1	2	3	4	5	6	
$-\,1/200$	-1	34,0	33,8	34,2	33,0	32,8	32,2	33,3
0	0	32,6	31,0	31,5	31,5	31,5	31,2	31,5
$1/200$	1	31,2	29,0	13,0	19,2	26,8	29,2	24,7
$2/200$	2	17,2	18,0	11,0	3,2	11,8	19,2	13,4
$3/200$	3	2,0	1,5	0,5	0,4	5,8	5,6	2,6
$4/200$	4	0	0	0	0	0	0	0

Tabelle VI. Eisenring.

Drahtstärke 0,043 mm; Feldstärke 10,5 Gauss.

Zeit $10^6\,t$ Sek.	Messungsserien					Mittel
	I	II	III	IV	V	
0	31,7	30,9	30,5	31,0	31,5	31,1
1	23,0	25,0	29,5	21,0	24,7	24,8
2	14,0	18,7	20,2	17,1	13,4	16,6
3	7,0	15,8	14,6	13,0	2,6	10,6
4	2,0	7,1	11,2	3,3	0	4,5
5	0	0,2	0	0	0	0
6	0	0	0	0	0	0

Die gemessene Größe des in § 4, E erwähnten Korrektionsgliedes war der Spulenstromstärke proportional und hatte für den Strom $i_0 = 0{,}5$ Amp. die Werte: für leere Ringspule 1,5 mm, für gerade Spulen *a*, *b*, *c* bzw. 6,5; 4,8 und 0,8 mm.

§ 6. Wirbelstromwirkung in dicken Drähten ($d > 0{,}15$ mm).

Hier ist der Entmagnetisierungsprozeß nach der Wirbelstromtheorie[1]) gut berechenbar. Wegen individueller Verschiedenheit von „$\mu\,\sigma$" ist für die Entscheidung der Frage über die Stärke der Wirbelstromwirkung der Grad der Übereinstimmung von beobachteten Kurven mit den theoretischen „Wirbelstromwirkungskurven"[2]) am besten geeignet. Wie die Fig. 6 zeigt, schmiegen die beobachteten Punkte den theo-

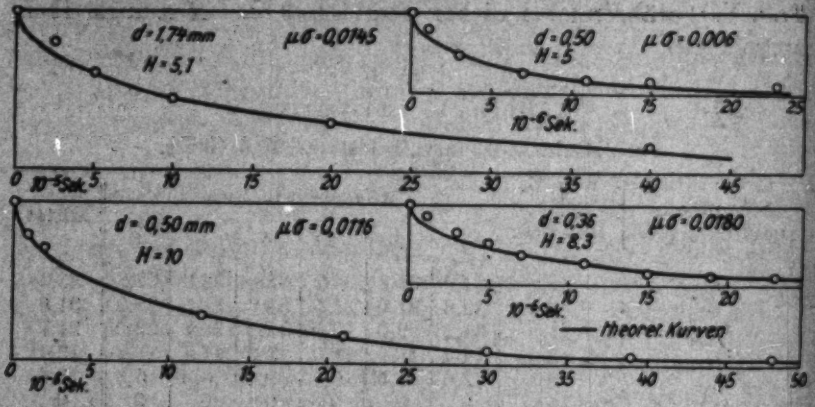


Fig. 6.

retischen Kurven befriedigend an, soweit es sich um Drähte von 1,74 mm bis 0,36 mm handelt, obgleich sich dabei „$\mu\,\sigma$" von 0,006 bis 0,0180 entsprechend dem Drahtmaterial und der

1) B. Wwedensky, a. a. O., § 7.

2) Vgl. Formel (11) meiner zitierten Arbeit:

$$\varphi = 4\sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} \frac{e^{-\lambda_\nu^2 \xi}}{\lambda_\nu^2}\,; \quad \xi = \frac{t}{\pi\,\mu\,\sigma\,d^2}\,,$$

wo μ „Permeabilität", σ Leitfähigkeit in C.G.S. el.-m. Einheiten, d Drahtdurchmesser und ϑ_ν die ν-te Wurzel der Besselschen Funktion J_0 bedeuten.

Feldstärke verändert. Die Übereinstimmung wird bei dem Drahte $d = 0{,}16$ mm. Schon unvollkommen: für $\Lambda = 18$ (vgl. Fig. 7) bei $H = 2{,}5$; für $\Lambda = 28$ bei $H = 10$[1]) und für $\Lambda = \infty$ bei $H = 1{,}2$ bringt die passende Wahl von „$\mu\,\sigma$" die experimentellen Punkte in Einklang mit der Theorie. Das gelingt aber durchaus nicht bei $H = 6$ und $H = 10$ ($\Lambda = \infty$) (vgl. Fig. 7), da hier die Entmagnetisierungskurve für kleine t gegenüber der t-Achse seltsamerweise konkav wird, was auf ein mit der Wirbelstromtheorie unverträgliches Maximum der Entmagnetisierungsgeschwindigkeit dI/dt deutet.[1])

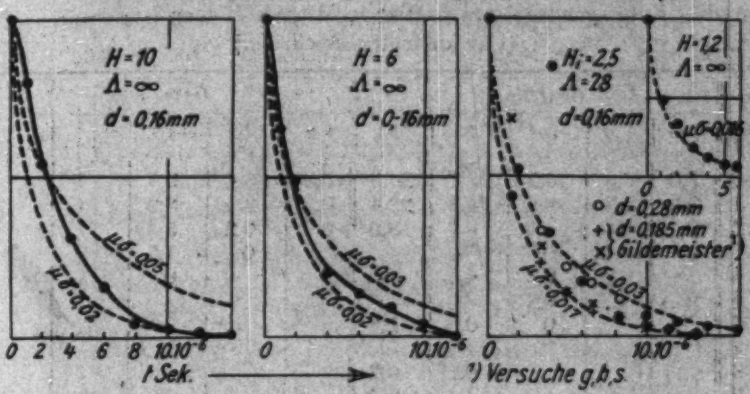


Fig. 7.

Die dI/dt-Kurve wurde auch direkt aufgenommen, indem das Galvanometer mit einem Elektrometer ersetzt wurde, dessen Quadrantenpaare durch einen Öffnungskontakt mit den Wicklungsenden verbunden waren; nach dem Öffnen des Spulenstromes ($t = 0$) wurde das Elektrometer ($t = \tau$) abgesondert; nach seinem Ausschlag konnte der Wert dI/dt für $t = \tau$ ermittelt werden. Für $t = 2 \cdot 10^{-6}$ bis $t = 8 \cdot 10^{-6}$ Sek. zeigten die dI/dt-Kurven ein sehr scharfes Maximum ($d = 0{,}043$ mm); graphische Integration ergab fast dieselben Kurven, wie die direkte Messung mit dem Galvanometer.

---

1) Der Öffnungsfunke, dessen Wirkung die konkave Form zugeschrieben werden könnte, war selbst im dunkelsten Zimmer nicht zu beobachten; nur bei viel stärkeren Strömen war ein schwaches Fünkchen sichtbar.

Unter diesem Übergangsfall, wo die Wirbelströme und die Viskosität ziemlich genau stark ausgeprägt sind, gehören auch die von Gildemeister untersuchten Drähte ($d = 0{,}28$ und 0,185 mm), deren Verhalten ziemlich ungezwungen sich der Theorie fügen läßt.[1]) Der Umstand aber, daß die Drähte 0,28 und 0,185 mm nach Gildemeisters Kurven[2]) (vgl. die Fig. 7) ziemlich gleiche Entmagnetisierungsdauer aufweisen, erklärt sich aus der Verschiedenheit ihrer „Permeabilitäten" (oder vielleicht auch Leitfähigkeiten) ohne Schwierigkeit.[3])

Tabelle VII.

Entmagnetisierungsvorgang in Ringen dünner Drähte.
(Galvanometerausschläge.)

d	0,097 mm					0,082 mm				
H_i	1,0	1,8	5	8	10	1,8	5	10		
0	1,6	6,8	16,2	22,1	24,8	3,3	6,4	9,5		
1	0,3	1,3	8,6	14,3	22,4	0,3	2,5	8,2		
2	0	0,8	4,6	8,7	18,0	0	0,2	5,3		
3	0	0,4	0,6	—	—		0	1,7		
4		0	0,2	4,1	7,0			0		
5			0,1	—	—					
6			0	0,9	1,8					
7				—	—					
8				0,1	0,2					
9				—	0,1					
10				0	0					

d	0,052 mm				0,043 mm					
H_i	1	2,3	5	10	0,9	2,5	5,5	8	9	10,5
0	2,2	6,0	18,0	27,0	1,8	6,7	19,4	24,0	26,0	29,5
1	0,3	1,3	12,7	19,4	0	0,7	8,7	19,3	21,1	24,8
2	0	0	1,4	5,2		0	0,8	7,9	11,7	16,6
3			0	0,7			0	0,5	1,4	10,5
4				0,3				0	0	4,5
5				0						0

1) Vgl. Fig. 4 meiner zitierten Arbeit.

2) Vgl. z. B. die Kurven g und s der Arbeit von Gildemeister, die unter ziemlich gleicher Feldstärke ermittelt sind; an beiden ist noch die Korrektion im Sinne von § 4, E vorzunehmen.

3) Wie Tab. IV meiner zitierten Arbeit zeigt, kann die „Permeabilität" bei verschiedenen Drähten zwischen den Grenzen etwa 100 bis etwa 400 schwanken.

§ 7. **Dünne Drähte ($d < 0{,}1$ mm); magnetische Viskosität.**

Die dazu bezüglichen Resultate (für Ringe) sind in der Tab. VII und in der Fig. 8 zusammengestellt. Die Zahlen der Tabelle stellen die beobachteten Galvanometerausschläge dar, die Zahlen für $t = 0$ sind im Sinne von § 4, E, korrigiert. Sämtliche Ordinaten für einen bestimmten Drahtdurchmesser d

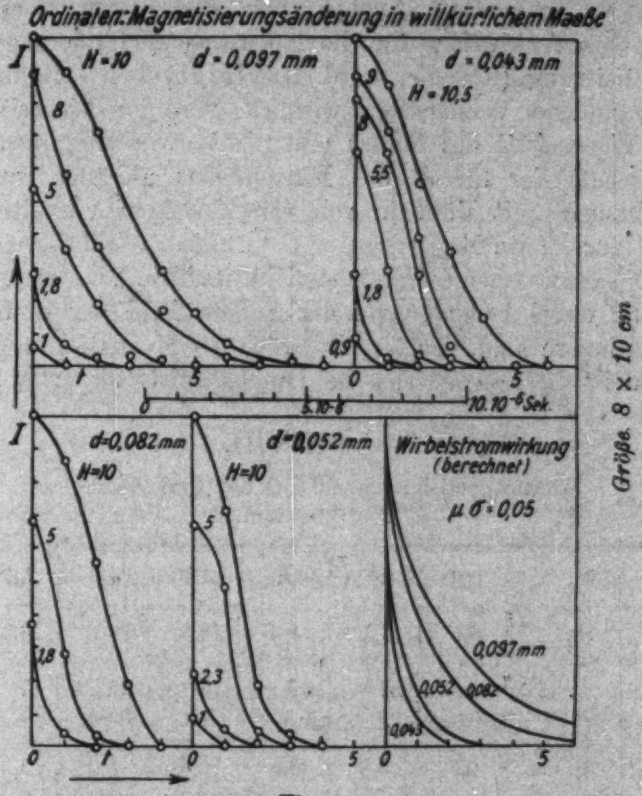


Fig. 8.

sind in Teilen der Maximalordinate für $H_0 = 10$ Gauss ausgedrückt.

Für diese Versuche versagt nun die Wirbelstromtheorie; sogar für „$\mu\,\sigma$" $= 0{,}05$ kann von der Übereinstimmung der theoretischen Kurven mit der Erfahrung, wenigstens bei $H > 5$ keine Rede sein (vgl. Fig. 8), da sich hier die erwähnte konkave Form recht deutlich zeigt. Die Form der Kurven ist zwar bei schwachen Feldern ($H < 3$) nicht mehr deutlich zu

erkennen; man könnte sich aber leicht überzeugen, daß die Θ-Werte zu groß sind, um durch Wirbelströme erklärt zu werden, da „μ" bei schwachen Feldstärken kleiner wird.

Das Eisen erweist also eine Entmagnetisierungsverzögerung, die, da wohl alle äußeren Ursachen ausgeschlossen sind, nur einer dem *Stoffe* des Eisens immanenten Eigenschaft — der „*magnetischen Viskosität*" — zugeschrieben werden muß. Den Namen — „magnetische Nachwirkung" — behalten wir auf Vorschlag von Arkadiew für die langsamen Veränderungen der Magnetisierung (Ewing, Lord Rayleigh) bei. Dafür, daß die gefundene Verzögerung wirklich von der Viskosität als einer Eigenschaft des *Stoffes* und nicht etwa von irgendeiner Eigenschaft der *Gestalt* des Eisenstückes abhängt, sprechen die Versuche mit Bündeln von verschiedenem Verhältnis der Länge zur Breite Λ.

Die gemessenen Θ-Werte sind in der Tab. VIII zusammengestellt; dabei bedeutet H_a das äußere Feld der Spule und H_i das innere Feld, das für die Größe der Magnetisierung maßgebend ist. Θ erweist sich im Durchschnitt als unabhängig

Tabelle VIII.

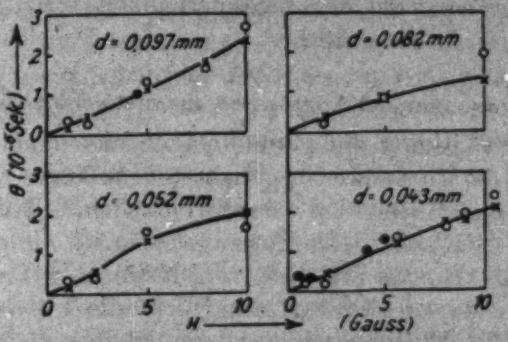
Entmagnetisierungszeiten Θ der Drahtbündel.
(d = 0,043 mm.)

H_i	0,6	0,7	1,0	1,1	4,0	5,0
H_a	6,8	1,1	1,0	16,5	18	8,3
Λ Spule	3 c	22 b	67 a	3 c	22 b	67 a
$10^6 \cdot \Theta$ Sek.	0,5	0,3	0,4	0,4	1,0	1,3

von Λ (vgl. dazu auch die Tab. IX für $\Lambda = \infty$), und folglich auch von der Größe des entmagnetisierenden Feldes (da ja eine Funktion der Gestalt[1]) ist), wenn man die Θ-Werte für ungefähr gleiche H_i und also annähernd gleiche Magnetisierungen vergleicht.

1) Vgl. z. B. Arkadiew, Die Magnetisierungskoeffizienten der Gestalt, des Stoffes und des Körpers. Journ. d. Russ. Phys. Ch. Ges. Phys. T. 46. S. 22. 1914. Vgl. auch Phys. Ber. 1. S. 1195. 1920.

Dagegen hängt Θ von der Größe des inneren Feldes wohl ab (Fig. 9), indem Θ mit wachsendem Felde wächst; der Verlauf von Θ ist in vielen Fällen dem Verlauf des verschwindenden Teiles der Magnetisierung I analog, so daß eine direkte funktionelle Beziehung $\Theta = \Theta(I)$ eher zu vermuten ist, als die Beziehung $\Theta = \Theta(H_0)$ (vgl. weiter unten).



o Θ-Werte für Ringe
• Θ-Werte für Bündel
× —— Magnetisierungsänderung (willkürliches Maß)

Fig. 9.

In der Tab. IX sind die sämtlichen Θ-Werte für die vier dünnsten Drähte zusammengestellt. Da die mechanische Bearbeitung die magnetischen Eigenschaften in einer nicht gänz-

Tabelle IX.

Entmagnetisierungszeiten Θ der Drahtringe.

Zeiteinheit 10^{-6} Sek.; H_0 = Feldstärke in Gauss; d = Drahtstärke.

H_0 / d mm	0,9—1,0	1,8—2,5	5—5,5	8—9	10—10,5
0,043	0,2±0,1	0,13±0,03	1,3 ±0,1	1,8±0,2	2,4±0,2
0,052	(0,3)[1]	0,4 ±0,3	1,55±0,02	—	1,6±0,1
0,082	—	0,2 ±0,1	0,8 ±0,1	—	(1,0)
0,097	0,33±0,04	0,29±0,04	1,3 ±0,2	1,6±0,1	2,7±0,2
Einfaches Mittel	0,28	0,26	1,24	1,70	2,15

1) Nur eine Beobachtung.

lich aufgeklärten Weise zu beeinträchtigen scheint[1]), so könnte wohl das „Mittel der Mittel" (letzte Zeile der Tab. IX) eine allgemeine Vorstellung von dem Vorgange liefern.

Die Viskosität scheint sich auch bei dicken Drähten zu äußern, wie ein Blick auf die Fig. 4 meiner zitierten Arbeit zeigt, wo die Punkte bei kleinen ξ (Anfangsstadien des Prozesses) oberhalb der Kurve gelegen sind. Doch könnte man dieses Verhalten auch der Veränderlichkeit von „μ" während des Prozesses zuschreiben.

§ 8. Messungen im konstanten magnetischen Querfelde.

In der Wirkung eines zum magnetisierenden (verschwindenden) Felde H senkrecht gerichteten äußeren Felde H_1 besitzen wir ein Mittel, den verschwindenden Teil der Magnetisierung in gewissen Grenzen zu variieren, ohne dabei das Material des Ringes und das verschwindende Feld H selbst zu ändern. Dieser Umstand ermöglicht die Untersuchung der Frage, ob die Entmagnetisierungszeit Θ mit dem Felde oder mit der Magnetisierung I in funktionellen Zusammenhang zu stellen ist.

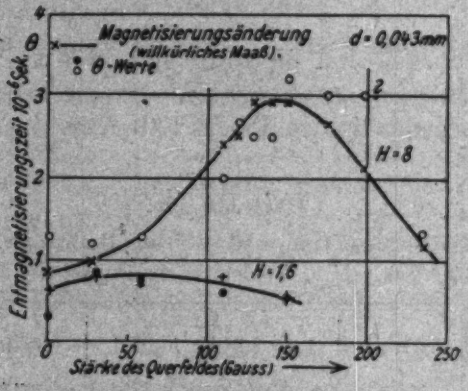


Fig. 10.

Der Drahtring wurde der Wirkung eines Rühmkorffschen Elektromagneten ausgesetzt, dessen Polschuhe, um die Nähe der Eisenmassen zu vermeiden, bis zu der Entfernung von 16 cm auseinandergeschoben wurden; dabei wurde der

1) Vgl. die Beobachtungen von H. Fassbender und E. Hupka (Physik. Zeitschr. 14. S. 1042. 1913) an dünnen Eisenblechen.

Ring in einem Holzbrettchen senkrecht zu den Kraftlinien eingeklemmt. Die in der Stelle des Ringes herrschende Feldstärke H_s wurde für verschiedene Stärken des Elektromagnetstromes mittels einer kleinen Spule ballistisch bestimmt. Wie die Kontrollversuche zeigten, übte die Nähe des unerregten Elektromagneten keinen störenden Einfluß aus.

Es wurden Messungen der Entmagnetisierungszeiten Θ im Ringe $d = 0{,}043$ mm bei konstant gehaltenem Felde H und bei verschiedenen Stärken des Querfeldes H_s angestellt; dabei variierte H_s zwischen 0 und 235 Gauss (gemessen in Abwesenheit des Ringes). Fig. 10 stellt die Resultate zweier solcher Reihen für $H = 1{,}6$ und 8,0 Gauss nebst den dazugehörigen Werten der verschwindenden Magnetisierung I dar. Wie die Θ-Kurven, so auch die I-Kurven [1]) zeigen ein ausgeprägtes Maximum (für $H = 1{,}6$ bei etwa 40, für $H = 8{,}0$ bei etwa 150 Gauss des Querfeldes). Obgleich also die innere (verschwindende) Feldstärke H konstant blieb, wuchs Θ mit anwachsender Magnetisierung und wurde wieder kleiner, wenn diese wieder abnahm.

§ 9. Die Wirkung der Temperatur.

Der Ring $d = 0{,}043$ mm wurde im elektrischen Ofen von Haereus-Hanau bis über den Curie-Punkt erwärmt. Statt des obenerwähnten Hartgummifutterals erhielt er eine Asbestumhüllung, worauf blanker Kupferdraht in etwa 1 mm Windungsabstand aufgewickelt wurde. Die Kontrollversuche überzeugten von der Zulässigkeit der Einrichtung; der Wechselstrom im Ofen verursachte keine störende elektromagnetische Wirkung (Messungen bei gleicher Temperatur mit Strom und ohne Strom).

Die Temperatur wurde mittels eines Fe-Konstantthermoelementes gemessen, das mit einem Pt-PtRh-Thermoelement verglichen war. Das Erreichen des Curie-Punktes wurde direkt nach dem Verschwinden der Galvanometerausschläge bei etwa 770—790° C konstatiert.

Bei konstant gehaltenem äußeren Felde $H = 7{,}2$ Gauss ergab sich folgendes: die Entmagnetisierungszeit Θ bleibt bis etwa 600° C konstant, dann erfolgt ein rasches Anwachsen, so

1) In der Figur ist nur die Magnetisierungskurve eingezeichnet.

daß Θ bei etwa 700° C ein Maximum erreicht (Fig. 11); dann fällt Θ wieder ab. Gerade denselben Verlauf zeigte auch die Kurve der verschwindenden Magnetisierung I (strichpunktiert).

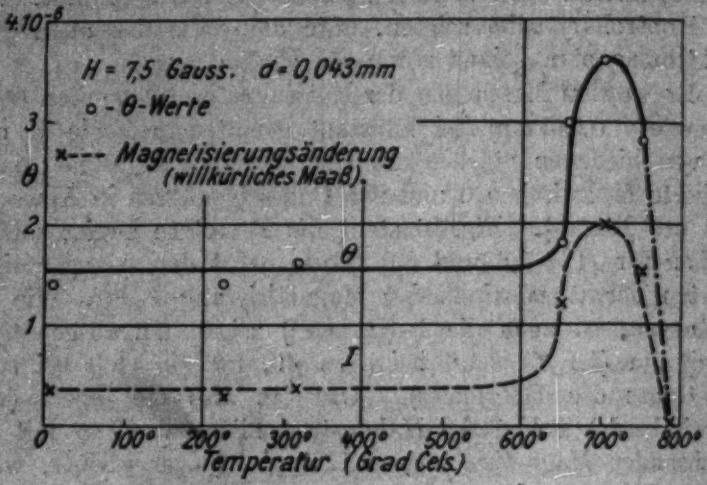


Fig. 11.

Hier wird also wieder die Regel von der Abhängigkeit der Entmagnetisierungszeit von der Größe der Magnetisierungsänderung bestätigt. Es ist jedoch zu bemerken, daß der Anstieg der Θ-Kurve im Maximum nicht so groß ist, wie derjenige der I-Kurve. Vielleicht ist gerade in dieser *Schwächung* von Θ eine beschleunigende Temperaturwirkung zu erkennen. Analoges gilt wohl auch für die Wirkung des Querfeldes (vgl. Fig. 10).

§ 10. Zusammenfassung.

1. In Drähten von 1,74 bis 0,15—0,10 mm wird der Vorgang von den Wirbelströmen geregelt und kann rechnerisch ermittelt werden.

2. Drähte dünner als 0,10 mm sind von der Wirbelstromwirkung frei und doch verlieren sie die temporäre Magnetisierung nicht augenblicklich; die Magnetisierung fällt bis zur Hälfte des Anfangswertes in einer Zeitspanne von 0,2 bis $2{,}4 \cdot 10^{-6}$ Sek., bis zum Zehntel — in 0,5 bis etwa $4{,}0 \cdot 10^{-6}$ Sek., indem die Entmagnetisierungszeit mit der Stärke des Feldes wächst. Dieses wird der magnetischen Viskosität zugeschrieben.

3. Unter der Wirkung eines konstantgehaltenen Querfeldes erreicht die Entmagnetisierungszeit bei einer gewissen Querfeldstärke ein Maximum; dann fällt sie wieder ab.

4. Unter der Wirkung der hohen Temperatur erreicht die Entmagnetisierungszeit ein Maximum in der Nähe des Curie-Punktes, dann fällt sie wieder ab.

5. In allen Fällen ist der Verlauf der Entmagnetisierungszeit wesentlich derselbe, wie der Verlauf der Kurve der Intensität der verschwindenden Magnetisierung; die Entmagnetisierungszeit hängt daher in erster Linie von der Größe der Magnetisierungsänderung ab, indem sie mit dieser zugleich wächst.

6. Ringe und gerade Bündel weisen in ihrem Verhalten keinen beachtenswerten Unterschied auf.

Zum Schluß gestatte ich mir, dem Hrn. Prof. W. Arkadiew für die Anregung und Leitung der Untersuchung meinen tiefsten Dank auszusprechen. Die Arbeit wurde im Laboratorium der Moskauer Schanjawsky-Universität und später im Physikalischen Institut der Moskauer Universität ausgeführt. Für die Überlassung der Mittel und der Apparate sage ich meinen Dank der Gesellschaft Ledenzoff, dem Institut Solvay, der Sektion der Physik und Elektrotechnik der Wissenschaftlichen Kommission bei der Wissenschaftlich-Technischen Abteilung und dem Moskauer Forsttechnischen Institut.

Moskau, Physikalisches Institut der Universität,
April 1921.

(Eingegangen 19. Mai 1921.)

3. *Erklärungen zu der Arbeit von R. Gans „Die Permeabilität des Nickels für kurze Hertzsche Wellen und die Messungen von Arkadiew“; von W. Arkadiew.*

R. Gans sagt in der oben zitierten Arbeit[1]), daß ich neuerdings[2]) wieder die Permeabilität ferromagnetischer Materialien für schnelle Schwingungen bestimmt habe. Diese von mir in den Annalen im Jahre 1919 publizierten Messungen sind schon im Jahre 1912 in russischer Sprache[3]) veröffentlicht worden und meine Publikation in der Physikalischen Zeitschrift von 1913[4]) ist eine Mitteilung über das Hauptresultat dieser Beobachtungen. Gans beschäftigt sich jetzt mit den Eigenschwingungen der Elementarmagnete, die ich damals gefunden und berechnet habe.[5])

Gans schreibt: „Wir müssen uns zunächst einmal fragen, was die von Arkadiew sogenannte Permeabilität in Wirklichkeit bedeutet“ und weiter nach der Ableitung der früher von mir eingeführten Funktion „μ“ (bei Gans μ^*), die ich schon längst als scheinbare Permeabilität bezeichnet habe, sagt er: „Es ist also von Arkadiew ... gerade das gemessen und als Permeabilität bezeichnet worden, was wir scheinbare Permeabilität μ^* genannt haben“. In meiner Theorie des elektromagnetischen Feldes in ferromagnetischen Metallen, auf die Gans seine Berechnungen begründet hat, sowie im zitierten Berichte, habe ich mich vollständig klar ausgedrückt, daß ich diejenige Größe gebe, die ich die scheinbare Permeabilität nenne und

1) R. Gans, Ann. d. Phys. 64. S. 250. 1921.
2) W. Arkadiew, Ann. d. Phys. 58. S. 105. 1919.
3) W. Arkadiew, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges., Phys. T. 44. S. 165. 1912.
4) W. Arkadiew, Physik. Zeitschr. 14. S. 561. 1913.
5) W. Arkadiew, Physik. Zeitschr. 14. S. 928. 1913.

durch „μ" bezeichne.[1]) In Beispielen aus der Metalloptik[2]) zeige ich (§ 6), daß diese Größe „μ" eine Funktion von den anderen von mir eingeführten Größen ist, die ich magnetische Permeabilität und magnetische Leitfähigkeit (μ und ϱ) genannt habe; bei Berechnung des Absorptionskoeffizienten ist die scheinbare Permeabilität

$$(20') \qquad „\mu_x" = \sqrt{\mu^2 + 4\varrho^2 T^2} + 2\varrho T$$

und für den Brechungskoeffizient, wenn $\mu > 0$,

$$(20'') \qquad „\mu_n" = \sqrt{\mu^2 + 4\varrho^2 T^2} - 2\varrho T,$$

wo T die Periode des magnetischen Feldes darstellt. Ferner (S. 933) ist vollständig deutlich gesagt: „Die scheinbaren Größen „μ", welche analog den in § 4 (lies 6, da zum erstenmal nur in § 6 Zeichnung „μ" vorkommt) angegebenen sind und deren Änderung mit der Periode des Wechselfeldes ich in einem früheren Diagramme dargestellt habe[3]), zeigen eine schnelle Abnahme der Magnetisierung im Gebiete der kürzesten elektrischen Wellen." Das heißt, daß ich immer die Größe, die den in Gl. (20') analog sind, angebe und in Diagrammen zeichne.

Meiner Theorie in allen ihren Einzelheiten und meinen Terminis folgend, will Gans jetzt in vorliegender Notiz analysieren, wie die scheinbare Permeabilität, die ich aus der Absorption der Wellen an Drähten berechnet habe, aus μ und ϱ zusammengestellt ist. Seine Ausführungen aber sind unmittelbar anzuwenden nur für sehr kleine Perioden, wenn der Strom in den Draht nicht tief eingedrungen ist und wenn die Bedingungen erfüllt sind, auf die von Mie genau hingewiesen worden ist.[4]) In der Formel (8), die Gans dabei angibt, ist ein Druckfehler. Seine Formeln für „μ" (bei Gans μ^*) fallen vollständig mit meinen oben angeführten zusammen. Er findet, daß bei der Messung des Absorptionskoeffizienten in Drähten

$$„\mu" = \mu\left[\sqrt{1+\gamma^2} + \gamma\right]$$

und bei der Messung der Phasengeschwindigkeit

$$„\mu" = \mu\left[\sqrt{1+\gamma^2} - \gamma\right]$$

---

1) W. Arkadiew, Physik. Zeitschr. 14. S. 561. 1913.
2) W. Arkadiew, Physik. Zeitschr. 14. S. 931. 1913.
3) W. Arkadiew, Physik. Zeitschr. 14. S. 561. 1913.
4) Vgl. W. Arkadiew, Ann. d. Phys. 58. S. 107. 1919.

ist, wobei $\gamma = \frac{2\varrho T}{\mu}$ ist. Diese Ausdrücke sind mit meinen oben angeführten (20'), die ich schon früher als scheinbare Permeabilität genannt habe, vollständig identisch. Es muß nur beachtet werden, daß, wenn $\mu = 0$ ist, was in ferromagnetischen Metallen bei schnellen elektrischen Schwingungen sich erweisen kann, nach der letzteren Gansschen Formel „μ" gleich Null wird.

Weiter stellt Gans die Angaben, die ausschließlich für die von ihm untersuchten Drähte (Durchm. von 0,0535 bis 0,055 cm) gültig sind, mit denjenigen zusammen, die einem einzigen entsprechen (Durchm. 0,0053 cm), welchen er aus einer ganzen Reihe von mir untersuchten Drähten gewählt hat. Das ist durchaus nicht zulässig. Die Durchmesser, sowie die spezifische elektrische Leitfähigkeit dieser Drähte ($8{,}5 \cdot 10^{-5}$ und $6{,}6 \cdot 10^{-5}$) waren sehr verschieden, was auf die Verschiedenheit des Materials hinweist. Aus den Zahlenangaben meiner zitierten Arbeit folgt, daß die Werte von „μ" für verschiedene Drähte einen ganz verschiedenen Verlauf zeigen und darum nicht miteinander vergleichbar sind. Es ist also zweifellos eine Diskrepanz vorhanden, die meine Theorie von 1913 auch nicht zu erklären trachtet und derzufolge die Berechnungen von Gans keine Übereinstimmung zu bestätigen vermögen. *Darum beweisen die Punkte auf dem Diagramm von Gans, die meinen und den Gansschen Messungen entsprechen, durchaus nichts.* Gans stellt noch den Punkt für konstante Felder ($\lambda = \infty$) mit denjenigen zusammen, die mit den elektrischen Schwingungen erhalten sind, was auch nicht richtig ist, da dieser Punkt mittels der ballistischen Methode erhalten wurde und darum der *axialen* Permeabilität entspricht: für die elektrischen Schwingungen hat Gans die Permeabilität immer nach den Werten des Widerstandes und der Selbstinduktion des Drahtes berechnet, was die *zirkulare* Permeabilität liefert. Die Werte der beiden können infolge der Anisotropie des Drahtes verschieden sein.[1])

Moskau, April 1921.

---

1) I. Klemenčič, Ann. d. Phys. 53. S. 1053. 1894; 56. S. 574. 1895.

(Eingegangen 19. Mai 1921.)

4. *Einiges zur Theorie der Elektrizitätsleitung in Flammengasen;*

von Benno Kurze.

(Gekürzte Leipziger Dissertation.)

Inhaltsübersicht: § 1. Einleitung. A. Experimentelle Untersuchungen des Verfassers. § 2. Elektrodeneinfluß; Oberflächen- und Volumionisation. — B. Theoretische Grundlagen der Flammenleitung; Theorie der unselbständigen Strömung. § 3. Ansatz. § 4. Feldverteilung. Stromspannungskurve. Leitvermögen. — C. Bemerkungen zu der lichtelektrischen Theorie der Alkaliflammen. § 5. Die Grundlagen der lichtelektrischen Theorie.

§ 1. Einleitung.

Die vorliegende Abhandlung beschäftigt sich mit der Theorie der Flammenleitung. Während die Theorie der unselbständigen Strömung in ruhenden homogen ionisierten Gasen durch die Arbeiten von Mie[1]) und Seeliger[2]) bis zu einem hohen Grade von Vollkommenheit durchgeführt ist, sind wir in der Flammenleitung bis jetzt nicht über Anfänge hinausgekommen.

Die Theorie der Gasentladung bedarf als Grundlage der Flammenleitung einer Ergänzung: sie muß den Einfluß der Gasbewegung feststellen; sie muß die kathodische Oberflächenionisation in Rechnung ziehen und das Feld für den Fall des gleichzeitigen Vorhandenseins von Volum- und Oberflächenionisation untersuchen. Beide Punkte sind bis jetzt nur notdürftig behandelt worden, und Unklarheiten, die sich auch in der neuesten Literatur diesbezüglich finden, beweisen, daß es keineswegs überflüssig ist, diese Dinge einmal mit möglichster Strenge klarzustellen.

Auf Grund des vorliegenden, allerdings noch recht lückenhaften Materials haben P. Lenard[3]) und E. Marx[4]) auf ver-

1) G. Mie, Ann. d. Phys. 13. S. 857. 1904.

2) R. Seeliger, Diss. München 1910 u. Ann. d. Phys. 38. S. 319. 1910.

3) P. Lenard, Heidelb. Akad. d. Wiss. 34. Abh. 1911; 1. Abh. 1913; 17. Abh. 1914; Ann. d. Phys. 40. S. 893. 1913; 41. S. 53. 1913.

4) E. Marx, Ann. d. Phys. 50. S. 521. 1916.

schiedener Grundlage den Versuch unternommen, durch Einführung eines bestimmten Ionisationsmechanismus zu einer geschlossenen Theorie der Elektrizitätsleitung in Salzflammen zu gelangen. Verfasser ist der Ansicht, daß der mathematischen Ausgestaltung der Marxschen Theorie Bedenken entgegenstehen, wovon natürlich die eingeführte Grundhypothese nicht berührt wird. In den Entwicklungen von Marx erscheint die Ausdehnung der speziell für den linearen Teil des Potentialfalles erhaltenen Gleichgewichtsbedingungen auf den Gesamtverlauf und die darauf gegründete Integration des Feldes nicht unbedenklich. Die Oberflächenionisation tritt im Ansatz an falscher Stelle auf, und zwar in der Gleichgewichtsbedingung für den negativen Strom explizit, obwohl sie implizit in der Divergenz bereits enthalten ist; für den positiven Strom kommt sie überhaupt nicht in Frage, da sie nur negative Ione liefert. Nicht die von der Flamme gebrachten, sondern die im Volum dauernd entstehenden und verschwindenden Ladungen bedingen die Ionisierung in der Flamme.[1]) — Im letzten Teil der vorliegenden Abhandlung sollen, fußend auf den im theoretischen Teil gewonnenen Erkenntnissen, die Grundlagen der lichtelektrischen Theorie der Flammenleitung in gedrängtem Umriß skizziert werden.

Verfasser hat im Physikalischen Institut der Universität Leipzig auf Anregung von Hrn. Prof. Marx eine Reihe von Versuchen angestellt zu dem Ende, den Einfluß der Elektrodeneffekte kennen zu lernen, sowie Volum- und Oberflächenionisation zu trennen. Die Ergebnisse dieser Versuche sollen zunächst kurz referiert werden.

A. Experimentelle Untersuchungen des Verfassers.

§ 2. Elektrodeneinfluß; Oberflächen- und Volumionisation.

Die hier in aller Kürze referierten Versuche sollten das wechselseitige Verhältnis von Volum- und Oberflächenionisation bei geringen Spannungen klarstellen und entscheiden, ob die

1) Hr. Prof. Marx hat mir, nachdem ihm die vorliegende Arbeit zum Zwecke der Kenntnisnahme vorgelegen hatte, Einsicht in das Manuskript einer Abhandlung gewährt, in der er den von ihm aufgestellten Ansatz näher begründet. Trotzdem scheint mir nach wie vor der strenge mathematische Weg der einzige zu sein, auf dem man zu wirklich stichhaltigen und sicheren Resultaten gelangen kann.

von Arrhenius[1]) gefundenen Gesetzmäßigkeiten, die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes und des Quadratwurzelgesetzes der Konzentration aus der Elektroden- oder der Volumwirkung zu erklären sind.[2])

Die Messungen wurden in einer Flamme ausgeführt, die aus zwei Reihen von je vier kleinen Flämmchen bestand. Dadurch wurde ein größeres Arbeitsfeld gewonnen.[3]) Mittels eines Beckmannschen Zerstäubers konnten Salzlösungen in die Flamme eingeführt werden. Als Elektroden dienten zwei Pt-Bleche, deren Abstand verändert werden konnte. Sie konnten rückwärtig miteinander über ein Galvanometer und einen Rheostaten, durch den ein Strom geschickt werden konnte, verbunden werden. Zur Spannungsmessung diente eine Pt-Sonde, die zwischen den Elektroden verschoben werden konnte und mit dem einen Quadrantenpaar eines Quadrantenelektrometers verbunden war. Die Zuleitungsdrähte zum Elektrometer, sowie die zu den Elektroden und ebenso der Brenner waren elektrostatisch geschützt.

Um die Elektrizitätsverteilung in der Flamme und die Störungen, die die Elektroden bedingen, kennen zu lernen, wurde die Sonde horizontal in der Flamme verschoben; die eine Elektrode war aus der Flamme entfernt, die andere (geerdete) befand sich am anderen Ende der Flamme (in Fig. 1 links außerhalb der Zeichnung) So wurde die in Fig 1 gezeichnete Kurve erhalten. Der Zusammenhang des Potentialverlaufs mit der Temperaturverteilung (gemessen mit dem Pt–PtRh-Element) ist nicht zu verkennen, wie ein Blick auf die darunter gezeichnete Temperaturkurve lehrt.[4]) — Aus der Krümmung der Potentialkurve ergibt sich auf Grund der Poissonschen Glei-

---

1) Sv. Arrhenius, Bihang Stockholm Akad. 8. Okt. 1890; Wiener Ber. II. 99. S. 781. 1890 u. Wied. Ann. 42. S. 18. 1891. — Arrhenius fand bei geringen Spannungen Proportionalität zwischen Strom und eingeprägter elektromotorischer Kraft; bei gleichen Spannungen nahm der Strom proportional der Quadratwurzel aus der Konzentration zu, wenigstens sofern diese nicht zu groß waren

2) Vgl. E. Marx, a. a. O. S. 544.

3) H. A. Wilson hat, soviel mir bekannt, diese Anordnung zuerst verwendet.

4) Die Temperaturangaben sind sicher zu niedrig; indessen genügt es für unsere Zwecke, den relativen Temperaturverlauf zu kennen.

chung die Ladungsverteilung. Im allgemeinen herrscht in den heißeren Teilen freie positive, in den kälteren freie negative Ladung; der Flammenrand ist positiv geladen, wie ja schon lange bekannt ist. Ein eigentümliches Verhalten zeigt das Potential nach Ausweis der Sonde außerhalb des sichtbaren Flammenrandes. In allen beobachteten Fällen stieg es daselbst sehr stark an (etwa 2 Volt), um in 0,4 bis 0,8 cm Entfernung ein Maximum zu erreichen. Im Abstand 1,0 bis 1,5 cm hört die Ionisierung auf. Dieses Verhalten wurde auch an der gewöhnlichen Bunsenflamme festgestellt. In der Gegend des Maximums betrug die Temperatur noch etwa 300°.

Mutmaßlich. Potentialverlauf

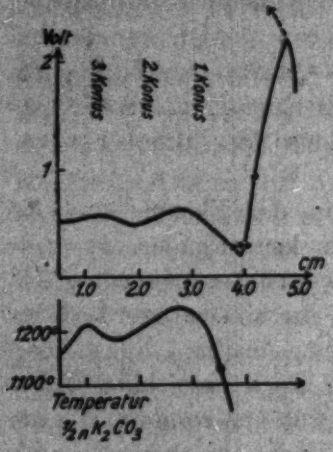
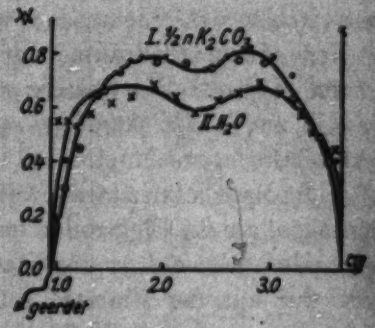


Fig. 1.



I. $\frac{1}{2}$nK$_2$CO$_3$ ooo (tags darauf aufgen.) •••
II. H$_2$O ×××

Fig. 2.

Durch Einbringen der Elektroden in die Flamme wird sowohl die Temperaturverteilung wie der Potentialverlauf gestört. Dort, wo sie sich befinden, ist die Flammentemperatur erniedrigt. Diese Erniedrigung betrug 150 bis 200°. Auch die Pt-Sonde, die zur Potentialmessung verwendet wurde, kühlte die Flammengase ab (etwa 10°). Fig. 2 gibt den Potentialverlauf im Gebiet zwischen den Elektroden. Dabei waren diese rückwärtig miteinander verbunden; wurde die Verbindung aufgehoben, so zeigte die nichtgeerdete — 0,023 Volt. Sie waren nicht ganz gleich temperiert; die geerdete (Abszisse 0,95) war etwas kühler. Die in Fig. 2 gezeichneten Kurven sind durchweg vom gleichen Charakter. Die Einschnürung in der Mitte

ist dieselbe wie die in der vorigen Figur (bei der Abszisse 2,0)[1]); ebenso stimmt der Verlauf des Potentials überein.

In der Nachbarschaft der Elektroden ist das Gas positiv geladen. Verfasser glaubt, daß das in die Flamme gebrachte Metall aus dem Volum der Flamme Elektronen aufgenommen hat, die aus der Flamme hineindiffundiert sind. Aus diesem Diffusionseffekt scheint sich auch das merkwürdige Verhalten des gemessenen Potentials am Flammenrande zu erklären. Während die Sonde in der Flamme zu niedrig zeigt, gibt sie am Rande das wahre Potential. Das Maximum des Potentials am Rande ist also nicht reell; wir haben anzunehmen, daß das Potential stetig gegen den Rand hin abfällt. Gleichzeitig erhellt, daß der Einfluß der Elektroden sich auf ihre Nachbarschaft beschränkt.

Befinden sich die Elektroden an zwei Stellen der Flamme, die verschiedenes Potential haben, oder ist die Potentialerniedrigung[2]) der einen von größerem Betrage wie die der anderen, so erhält man bei rückwärtiger Verbindung natürlich einen Strom. Diese „Eigenströme" der Flamme sind bereits früher Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Sie variieren stark, wie ohne weiteres verständlich ist, mit der zufälligen Stellung der Elektroden und können bis zu namhafter Stärke anwachsen.

Für geringe Spannungen ist der Eigenstrom additiv; für größere Spannungen muß die elektromotorische Kraft des Eigenstroms berücksichtigt werden. Um die Stromspannungskurve exakt zu erhalten, muß die gesamte Stromstärke in Beziehung gesetzt werden zu der um die elektromotorische Kraft des Eigenstroms verminderten Elektrodenspannung.

Messungen des Potentialfalles seitens des Verfassers ergaben dasselbe Resultat, das schon Wilckens[3]) erhalten hatte. Nachstehende Fig. 3 gibt die Ergebnisse von Messungen des Verfassers. Zur näheren Untersuchung des Anodenfalles wurde

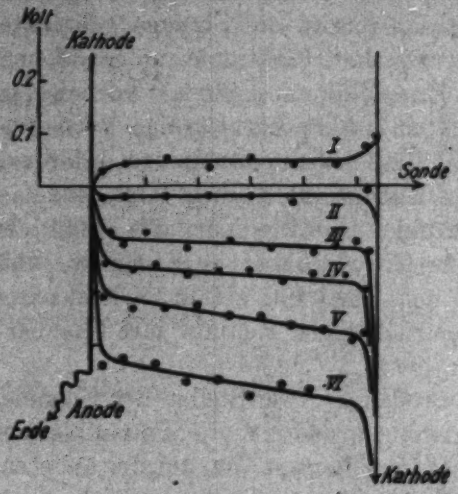
---

1) Die Stellung der Elektroden ist in Fig. 1 auf der Abszissenachse eingetragen.

2) Der Diffusionseffekt ist immer vorhanden; ein Strom entsteht jedoch nur, wenn die Elektroden infolge der Temperatureffekte verschiedenes Potential annehmen.

3) E. Wilckens, Diss. Heidelberg 1914.

in ca. 3 mm Entfernung vor der (geerdeten) Anode die Sonde festgehalten und dabei die Elektrodenspannung variiert. Fig. 4

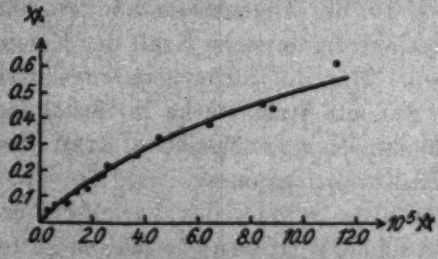


$^1/_2$ n K_2CO_3

	L	10^6 Z	EMK des Eigenstromes
I:	−0,085	−3,2	0,01 V
II:	0,065	2,6	
III:	0,45	10,7	0,02 V
IV:	1,82	19,4	
V:	8,6	42,6	
VI:	47,3	44,7	
	Volt	Ampere	

Potentialfall bei fast gleich temperierten Elektroden.
Fig. 3.

stellt die beobachtete Potentialdifferenz als Funktion der Stromstärke dar. Auch bei den stärksten Strömen ($1{,}12 \cdot 10^{-4}$ Amp.) ist das Gebiet der positiven Ladung vor der Anode noch nicht verschwunden und das Potential vor der Anode besitzt einen größeren Wert wie an der Anode selbst. Die freie positive Ladung vor der Anode wird durch den Einfluß des Stromes herabgesetzt. Daraus erhellt, daß der nach gebräuchlichen Methoden gemessene Anodenfall lediglich durch die freie positive Ladung an der Anode bedingt ist. Eine anodische Oberflächenionisation[1]) ist ausgeschlossen. Ein Heizen der Anode muß



Der Anodenfall als Funktion der Stromstärke. Fig. 4.

1) Vgl. E. Marx, Verhandl. d. D. Phys. Ges. 5. S. 447. 1903 und A. Becker, Bericht über Flammenleitung, Jahrb. d. Rad. u. El. 13. S. 165 u. 177. 1916.

diesen scheinbaren Anodenfall völlig beseitigen und hat natürlich einen Stromanstieg zur Folge.

Seit Hittorf[1]) wissen wir, daß die Stromstärke in Salzflammen mit der Temperatur der Kathode variiert. Die Stromspannungskurve ist daher wesentlich durch die mehr oder weniger zufälligen Kathodentemperaturen beeinflußt. Wir haben eine Oberflächenionisation anzunehmen. Vor der Kathode liegt ein starkes Feld auch dann, wenn eine ganz geringe Spannung angelegt wird; daher tritt schon bei den geringsten Spannungen

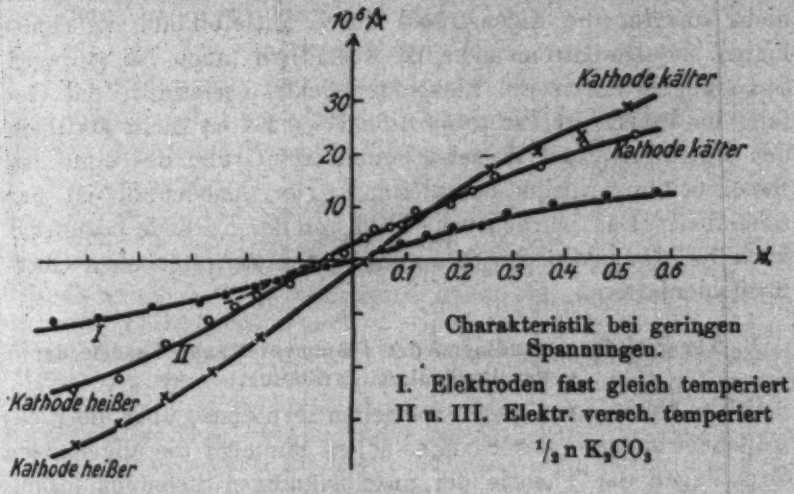


Fig. 5.

die Oberflächenionisation stark in Erscheinung. Der Strom steigt infolgedessen über Erwarten stark an, und erst später in dem Maße, wie diese Ursache zurücktritt, wird die Charakteristik parabolisch.

Fig. 5 gibt den Zusammenhang von Strom und Spannung bei geringen Spannungen. Bei den einzelnen Messungen waren die Elektroden sowohl absolut wie relativ verschieden temperiert. Ihr Abstand wurde unverrückt festgehalten; ihre Temperatur ist lediglich durch ihre wechselnde Stellung in der Flamme bedingt. Ist die Kathode heißer wie die Anode, so ist der Strom bei gleicher wirksamer Spannung größer wie im um-

1) W. Hittorf, Pogg. Ann. 136. S. 225. 1869; Jubelband S. 430. 1874.

gekehrten Falle; die Tangente an die Stromspannungskurve durchsetzt die Abszissenachse unstetig.

Unsere gegenwärtige Kenntnis der Ionisierung wie der Stromleitung in der Flamme ist noch sehr mangelhaft und die bisherigen Versuche müssen mit Zurückhaltung aufgenommen werden.

1. Es bedarf zum Studium der Flammenleitung einer sorgfältigen Berücksichtigung und Kenntnis der Elektrodeneffekte.

2. Für die Erklärung der Eigenströme der Flamme sind die Temperaturunterschiede der Elektroden maßgebend; es ist nicht korrekt, die Eigenströme durch Mittelbildung zu eliminieren. — Die Stromstärke ist wesentlich (auch bei geringen Spannungen) durch die Elektrodeneffekte beeinflußt; das Gefälle im Innern ist ihr proportional. — Es ist nicht statthaft, den Potentialverlauf in der Flamme auf Grund des einfachen Superpositionsprinzips herzuleiten. Der Anodenfall ist nur scheinbar. Das beträchtliche Feld vor der Kathode begünstigt auch bei den geringsten Spannungen das Auftreten einer Oberflächenionisation.

B. Theoretische Grundlagen der Flammenleitung; Theorie der unselbständigen Strömung.

Unabhängig von jeder speziellen Hypothese über die Elektronenbefreiung in der Flamme sollen nunmehr die allgemeinen Grundlagen der Theorie der unselbständigen Strömung formuliert werden. Der Ansatz des Feldes, wie wir ihn J. J. Thomson verdanken, bedarf für die Flammenleitung einer Erweiterung; wir haben die Gasbewegung und die an der Oberfläche der Kathode erfolgende Oberflächenionisation zu berücksichtigen. Auf die Quadratur des Feldes gehen wir nicht ein; die Rechnung würde sehr kompliziert ausfallen und die Ergebnisse könnten gegenwärtig bei unserer fragmentarischen Kenntnis der Flammenleitung gar nicht mit dem Experiment verglichen werden. Das Hauptgewicht liegt darauf, eine theoretisch einwandfreie Grundlage für künftige Experimente zu gewinnen.

§ 8. Ansatz.

I. Vorbemerkung.

Die Elektrizitätsleitung in Flammengasen darf im allgemeinen nicht als eindimensionales Problem behandelt werden.

Denn abgesehen von der Krümmung der Kraftlinien, bedingt durch die Begrenzung der Elektroden, bedingt die Aufwärtsbewegung der Flammengase eine Veränderung der Stromlinien. Diese fallen im allgemeinen nicht mit den Kraftlinien zusammen.

Wir unterscheiden zwei Fälle:

1. Horizontale Elektroden: Die Flammengeschwindigkeit hat die Richtung der Feldstärke. In diesem Fallen kann das Problem eindimensional behandelt werden.

2. Vertikale Elektroden: Hier muß das Problem als zweidimensionales aufgefaßt werden; und zwar soll die x-Achse von der Anode zur Kathode führen, die y-Achse in ihrer Richtung mit der Flammengeschwindigkeit zusammenfallen.

Wir betrachten den stationären Zustand. Die Flammengase mögen sich zwischen zwei planparallelen Elektroden (Abstand l) gegebener Potentialdifferenz E befinden.

Es bezeichnet:

n_1, n_2 die Zahl der in der Volumeinheit gleichzeitig vorhandenen positiven bzw. negativen Ladungen und

K_1, K_2 deren Wanderungsgeschwindigkeit im Feld 1 Volt/cm.

$\mathfrak{E}$ (Komponenten X, Y) die Feldstärke; Φ das Potential: $\mathfrak{E} = -$ grad Φ.

e das Elementarquantum der Ladung.

$\mathfrak{v}$ (v_x, v_y) die Gasgeschwindigkeit. — Aus den Messungen von Becker[1]) hat sich ergeben, daß in der Flamme keine Gebiete wesentlich verschiedener Geschwindigkeiten existieren. $\mathfrak{v}$ kann somit wenigstens in dem Gebiet zwischen den Elektroden als konstant angenommen werden. Demgegenüber hat Wilckens[2]) festgestellt, daß die Flammengeschwindigkeit mit Annäherung an die Elektroden stark abnimmt.

N_i die Ionisierungsstärke: die Zahl der pro Zeit- und Volumeinheit entstehenden und

N_m die Molisierungsstärke: die Zahl der pro Zeit- und Volumeinheit verschwindenden Ladungen. — N_i ist eine zunächst unbekannte Funktion der Metallkonzentration n. n hängt dabei (außer von der Wirkungsweise des Zerstäubers) von der Flammengeschwindigkeit und den Flammendimensionen ab. Die Ionisierung N_i hängt ferner von der Temperatur ab; sie wächst mit steigender Temperatur. Bei konstanter Temperatur darf N_i als Konstante betrachtet werden. — N_m wird dem Produkt $n_1 \cdot n_2$ proportional vorausgesetzt: $N_m = \alpha n_1 n_2$; α ist der Rekombinationskoeffizient.

n_{01}, n_{02} die durch die Oberflächenionisation an der Anode bzw. Kathode bedingte Volumkonzentration der positiven bzw. negativen Ladungen.

N_{01}, N_{02} die Zahl der infolge der Oberflächenionisation der Anode bzw. Kathode in der Zeiteinheit gebildeten Ladungen.

---

1) A. Becker, Ann. d. Phys. 24. S. 831. 1907.

2) E. Wilckens, a. a. O. (Anm. 3) S. 5.

Über die Natur der Elektrizitätsträger ist keine Voraussetzung erforderlich.[1]) Wir machen keine spezielle Annahme über den Mechanismus der Ionisierung. Es wird angenommen, daß die Oberflächenionisation in der Erzeugung von Ionen in den Elektroden oder in deren nächster Nachbarschaft besteht.[2])

II. Die Strömung im bewegten Gas.

In einem bewegten Gas tritt zu dem Strom, hervorgerufen durch den Potentialgradienten, eine Strömung, veranlaßt durch die Bewegung des Gases. Der Gesamtstrom ist demgemäß durch folgenden Ausdruck gegeben:

(1) $\mathfrak{c} = \mathfrak{i} + \varrho\,\mathfrak{v} = \mathfrak{i} + (n_1 - n_2)\,e\,\mathfrak{v}; \quad \mathfrak{i} = (n_1 K_1 + n_2 K_2)\,e\,\mathfrak{E}.$

$\mathfrak{i}$ gibt den Ohmschen Strom, $\varrho\,\mathfrak{v}$ den hinzugetretenen Konvektionsstrom, ϱ ist die freie Ladung, $\mathfrak{v}$ die Gasgeschwindigkeit.

(2) $\qquad \operatorname{div}\mathfrak{E} = 4\pi e(n_1 - n_2), \qquad \mathfrak{E} = -\operatorname{grad}\Phi.$

Es ist das die Poissonsche Gleichung.

Aus Gl. (1) und (2) läßt sich die Ladungsdichte n_1 und n_2 in bekannter Weise berechnen.

Der gesamte Strom ist quellenfrei:

(3) $\qquad \operatorname{div}\mathfrak{c} = 0; \quad \operatorname{div}\mathfrak{i} + \frac{\mathfrak{v}}{4\pi}\operatorname{graddiv}\mathfrak{E} = 0,$

$\mathfrak{v}$ ist konstant angenommen. Bei horizontalen Elektroden sind stets Störungen vorhanden. Im folgenden werden wir uns auf vertikale Elektroden beschränken und $\mathfrak{v}$ wie eine Konstante behandeln.

Die Stromdichte $\mathfrak{c}$ genügt der Gleichung:

(4) $\qquad J = \int \mathfrak{c}_n\, df = \text{Const.}$

Die Integration wird über eine Äquipotentialfläche erstreckt; gibt $\int \mathfrak{c}_n\, df$ den Anteil im ionisierten Gas, so ist nach dem Gaußschen Satz in bekannter Weise: $\int \mathfrak{c}_n\, df + \text{Const.} = \int \operatorname{div}\mathfrak{c}\, dv$; da $\operatorname{div}\mathfrak{c} = 0$, folgt $\int \mathfrak{c}_n\, df = J = \text{const}$; J ist die Stromstärke.

III. Gleichgewichtsbedingungen.

a) Im Volumen.

Um zu den allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen zu gelangen, trennen wir positiven und negativen Strom. Die Zahl der in einem Volumelement entspringenden positiven oder

1) Wir wollen im folgenden nur eine Art von positiven Trägern annehmen, die sich mit der einheitlichen mittleren Geschwindigkeit K_1 bewegen sollen.

2) Vgl. G. Moreau, Ann. Chim. Phys. (8) 24. S. 289. 1911.

negativen Strömungslinien ist gegeben durch die Differenz der in der gleichen Zeit entstehenden und verschwindenden Ladungen.

$$(5)\quad \begin{cases} \operatorname{div} \mathfrak{i}_+ + e \operatorname{div}(n_1 \mathfrak{v}) = e(N_i - \alpha n_1 n_2); & \mathfrak{i}_+ = n_1 K_1 \mathfrak{E} e, \\ \operatorname{div} \mathfrak{i}_- - e \operatorname{div}(n_2 \mathfrak{v}) = -e(N_i - \alpha n_1 n_2); & \mathfrak{i}_- = n_2 K_2 \mathfrak{E} e. \end{cases}$$

Die Gl. (2) und (5) bestimmen das Feld, sowie die Grenzbedingungen (vgl. unter b) gegeben sind. Es sind dies drei voneinander unabhängige Gleichungen für die drei skalaren unbekannten Größen (Ortsfunktionen) Φ ($\mathfrak{E} = -$ grad Φ), n_1 und n_2; N_i, α, e, K_1, K_2 und $\mathfrak{v}$ sind gegebene Parameter. $\mathfrak{c}$ und $\mathfrak{i}$ sind durch Gl. (1) definiert; Gl. (3) und damit (4) folgt aus den Gl. (5).

b) Randbedingungen an den Elektroden; Oberflächenionisation (vertikale Elektroden; horizontale liefern andere Grenzbedingungen).[1])

Bei reiner Volumionisation liegen die Dinge sehr einfach: an der Anode ist $n_1 = 0$, an der Kathode $n_2 = 0$; denn von der Anode her treten keine positiven, von der Kathode her keine negativen Elektrizitätsträger ein. Erfolgt jedoch an der Elektrodenoberfläche eine Ionisation aus irgendwelchen Ursachen, so sind diese Bedingungen abzuändern. Jetzt herrscht an der Anode eine von 0 verschiedene Konzentration der positiven, an der Kathode eine von 0 verschiedene Konzentration der negativen Elektrizitätsträger. Die Grenzbedingungen lauten jetzt an der Anode $n_1 = n_{01}$, an der Kathode $n_2 = n_{02}$. Im Gegensatz zu reiner Volumwirkung hat der positive Strom an der Anode, der negative an der Kathode einen von 0 verschiedenen Wert. Werden in der Zeiteinheit an der Anode N_{01} und an der Kathode N_{02} Ladungen pro Flächeneinheit gebildet, so treten durch eine den Elektroden benachbarte Fläche an der Anode $N_{01} = n_{01} K_1 X_A$, an der Kathode $N_{02} = n_{02} K_2 X_K$ Ladungen; X_A und X_K ist die Feldstärke an der Anode bzw. der Kathode. Die Oberflächenionisation ist äquivalent dem Eintritt von Trägern aus den Elektroden heraus.

IV. Spezialfälle; Vereinfachungen.

Die Strömungslinien fallen in der Flamme im allgemeinen nicht mit den Kraftlinien zusammen. Der Vektor $\mathfrak{c}$ ist außer

1) Auf die Grenzbedingungen im Volum der Flamme (bzw. am Flammenrand) gehen wir nicht ein.

durch den Vektor $\mathfrak{E}$ durch den Vektor $\mathfrak{v}$ mitbestimmt, hat also im allgemeinen eine abweichende Richtung. Aus den soeben aufgestellten Formeln folgen in leicht ersichtlicher Weise folgende Sätze, deren Beweis wir übergehen:

I. Gibt es ein Gebiet, in dem $\operatorname{div}\mathfrak{E}$ verschwindet, so kann sich $n_1 = n_2 = n_0$ nur normal zu den Kraftlinien ändern.

II. Ist $\mathfrak{E}$ der Richtung nach konstant (vertikale Elektroden): $\mathfrak{E} = X$, so ist $\operatorname{div}\mathfrak{i} = 0$; n_1 und n_2 sind von y unabhängig und das Problem ist der eindimensionalen Behandlung zugänglich.[1])

III. Ist $\operatorname{div}\mathfrak{E} = 0$ und $\mathfrak{E}$ der Richtung nach konstant, so ist $n_0 = \sqrt{\frac{N_i}{\alpha}}$ und die Flamme hat ein Ohmsches Leitvermögen.[2]) Es ist in diesem Fall

$$\mathfrak{i} = n_0 e(K_1 + K_2)\mathfrak{E}_0; \quad \mathfrak{i} = \lambda \mathfrak{E}_0; \quad \lambda = e(K_1 + K_2)\sqrt{\frac{N_i}{\alpha}}.$$

Der lineare Potentialfall, den die experimentellen Messungen ergeben haben, berechtigt dazu, in der Flamme ein Ohmsches Leitvermögen anzunehmen.

§ 4. Feldverteilung; Stromspannungskurve; Leitvermögen.

V. Feldverteilung.

Wir gehen jetzt dazu über, eingehend die Stromspannungskurve und die Feldverteilung vom theoretischen Standpunkt zu diskutieren.

Im Gebiet zwischen den Elektroden ist ein homogenes Feld vorhanden; die Feldstärke ist konstant und das Gefälle linear. Auch bei Verwendung vertikaler Elektroden, die durch ihre einfachen Randbedingungen vor den horizontalen ausgezeichnet sind und die wir im folgenden stets voraussetzen wollen, erscheint somit die Annahme zulässig, $\mathfrak{E}$ im ganzen Raum zwischen den Elektroden als gleichgerichtet zu betrachten. Wie wir gesehen haben, ist in diesem Fall die Flammengeschwindigkeit ohne Einfluß und das Problem kann wie im ruhenden Gas eindimensional behandelt werden.

Drei Punkte sind es im wesentlichen, die wir nunmehr ins Auge zu fassen haben. 1. Die Flammengase besitzen eine größere

1) Dieser Satz gilt streng für reine Volumionisation; im allgemeinen Falle muß homogene Flächenbelegung der Elektroden (als Wirkung der Oberflächenionisation) vorausgesetzt werden.

2) Dieser Satz gilt, sofern im stromlosen Zustand n_0 als konstant betrachtet werden kann.

Ionisation, als sie von einem Ionisator erreicht wird. 2. Das negative Ion (Elektron) wandert viel schneller als das positive. 3. Die Randbedingung an der Kathode (von einer anodischen Oberflächenionisation sehen wir ab) lautet nicht $n_2 = 0$, sondern $n_2 = n_{02}$, wobei n_{02} die Elektronenkonzentration an der Kathode ist.

1. Wir wollen zunächst zusehen, welche Resultate sich bei Berücksichtigung dieser drei Punkte aus den allgemeinen Entwicklungen von Seeliger (a. a. O.) für die spezielle Natur der Flammenleitung gewinnen lassen. Dazu müssen wir mit einigen Worten auf die Fundamentalgleichungen zurückgreifen.

Eindimensional geschrieben lautet der Ansatz[1]):

$$\text{(I)} \qquad i = (n_1 K_1 + n_2 K_2) X e = \text{const}, \qquad \frac{dX}{dx} = 4\pi e (n_1 - n_2).$$

$$\text{(II)} \quad n_1 = \frac{1}{e(K_1+K_2)}\left[\frac{i}{X} + \frac{K_2}{4\pi}\frac{dX}{dx}\right], \qquad n_2 = \frac{1}{e(K_1+K_2)}\left[\frac{i}{X} - \frac{K_1}{4\pi}\frac{dX}{dx}\right].$$

$$\text{(III)} \qquad \frac{1}{4\pi e}\frac{d}{dx}\left(X\frac{dX}{dx}\right) = \left(\frac{1}{K_1} + \frac{1}{K_2}\right)(N_i - \alpha n_1 n_2).$$

Daraus folgt in bekannter Weise:

$$\text{(IV)} \quad \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{K_1 K_2}{8\pi e(K_1+K_2)}\dfrac{d^2X^2}{dx^2} = N_i - \dfrac{\alpha}{e^2(K_1+K_2)^2} \\ \qquad \left\{\dfrac{i^2}{X^2} + \dfrac{K_2 - K_1}{4\pi}\dfrac{i}{X}\dfrac{dX}{dx} - \dfrac{K_1 K_2}{16\pi^2}\left(\dfrac{dX}{dx}\right)^2\right\}. \end{array} \right.$$

Dazu kommen als Grenzbedingungen:

$$\text{(V)} \quad \left\{ \begin{array}{ll} \text{an der Anode} & n_1 = 0, \quad -\dfrac{4\pi i}{K_2} = \left(X\dfrac{dX}{dx}\right), \\ \text{an der Kathode} & n_2 = n_{02}, \quad \dfrac{4\pi i}{K_1} = \left(X\dfrac{dX}{dx}\right) \\ & \qquad + \dfrac{4\pi}{K_1} n_{02}(K_1+K_2) X e. \end{array} \right.$$

Mit Hilfe der letzten Gleichungen

$$-\frac{4\pi i}{K_2} = \left(X\frac{dX}{dx}\right)_A \quad \text{und} \quad \frac{4\pi i}{K_1} = \left(X\frac{dX}{dx}\right)_K$$

kann man also aus dem Potentialfall die Wanderungsgeschwindigkeit der Träger bestimmen (Thomson[2]), Marx[3]); Voraussetzung

1) Gl. (II) folgt aus der Gl. (I), die Gl. (I) und (III) sind den Gl. (2) und (5) oben äquivalent.

2) J. J. Thomson, Conduct. of electr. 1903 u. 1906.

3) E. Marx, Ann. d. Phys. 2. S. 768. 1900.

ist aber, daß die Ionisierung homogen ist und eine Oberflächenionisation nicht stattfindet.

Wir wollen die Gl. (IV), deren Integral die Feldstärke als Ortsfunktion gibt, nach dem Vorgang von Seeliger in zwei Differentialgleichungen erster Ordnung zerspalten; im Interesse späterer Darlegungen führen wir dabei eine etwas andere Konstantenbezeichnung ein: an Stelle des Sättigungsstromes $J = N_i l e$ wollen wir mit dem Ohmschen Leitvermögen $\lambda = e(K_1 + K_2)\sqrt{\frac{N_i}{\alpha}}$ operieren, wobei wir die physikalische Bedeutung dieses Ausdruckes — Leitvermögen beim Strome 0 — zunächst dahingestellt sein lassen.

Wir substituieren in Gl. (IV):

$$(1a) \qquad X^2 = \bar{z}; \qquad 2X\frac{dX}{dx} = \frac{d\bar{z}}{dx} = 2\bar{p}; \qquad \frac{d^2\bar{z}}{dx^2} = 4\bar{p}\frac{d\bar{p}}{d\bar{z}}$$

und danach:

$$(1b) \qquad \bar{z} = \frac{i^2}{\lambda^2} z; \qquad \bar{p} = 4\pi i p; \qquad \lambda = e(K_1 + K_2)\sqrt{\frac{N_i}{\alpha}}.$$

So erhalten wir zwei Differentialgleichungen der ersten Ordnung:

$$(2a) \qquad \begin{cases} \frac{8\pi e(K_1+K_2)K_1K_2}{\alpha} z p \frac{dp}{dz} = z - 1 - (K_2 - K_1)p + K_1K_2p^2, \\ dx = \frac{dz}{p}\,\frac{i}{8\pi\lambda^2}; \end{cases}$$

dabei ist:

$$(2b) \qquad X = \frac{i}{\lambda}\sqrt{z}; \qquad p = \frac{1}{4\pi i} X \frac{dX}{dx}.$$

Die Grenzbedingungen sind jetzt:

$$\begin{cases} \text{an der Anode: } n_1 = 0; & -\frac{1}{K_2} = p, \\ \text{an der Kathode: } n_2 = n_{02}; & p = \frac{1}{K_1}\left\{1 - n_{02}\sqrt{\frac{\alpha}{N_i}}\sqrt{z}\right\}. \end{cases}$$

2. Während sich die zweite Gleichung sofort integrieren läßt, ist das allgemeine Integral der ersten nicht explizit darstellbar. Als Differentialgleichung erster Ordnung von der Form $\frac{dz}{dp} = F(pz)$ kann sie jedoch graphisch integriert werden. Fig. 6 gibt den Verlauf der Integralkurven.[1]) Seeliger zeigt

1) Die Kurven der Fig. 6 sind qualitativ. Der allgemeine Charakter der Integralkurven ist in der Flammenleitung derselbe wie in der Gasionisation.

eingehend, daß für die unselbständige Strömung nur die Kurven rechts der stark ausgezogenen Grenzkurve, die dem Strome $i = 0$ entspricht, in Betracht kommen. Neben den Integralkurven sind in Fig. 6 die durch die Grenzbedingungen an den Elektroden gegebenen Kurven eingezeichnet worden. Diese geben die Elektrodenpunkte. Während letztere bei reiner Volumionisation auf zwei Geraden liegen, die im Abstand $-\frac{1}{K_2}$ bzw. $\frac{1}{K_1}$ parallel der Abszissenachse verlaufen, reihen sie sich bei stattfindender Oberflächenionisation zu Kurven aneinander, die näher der Abszissenachse gelegen sind. Ist z. B. n_{0_2} eine

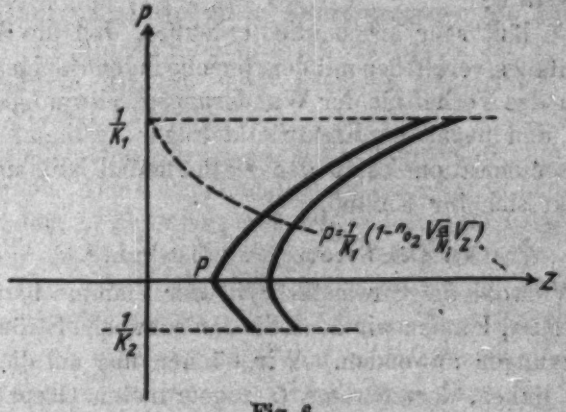


Fig. 6.

Konstante, so liegen die Kathodenpunkte auf der in Fig. 6 gezeichneten Parabel. Diese einfache Darstellung durch eine festbestimmte Kurve ist jedoch nur so lange möglich, als n_{0_2} von i und λ unabhängig ist.

Es läßt sich nun ganz allgemein folgender Satz aussprechen: Sind λ, l und E gegeben, so ist i bestimmt und wir haben es mit einer völlig bestimmten Integralkurve zu tun. — Der Beweis muß übergangen werden.

3. Im Innern der Flamme ist das Feld homogen. Ist $X = \text{const}$, so ist $p = 0$ und $z = 1$. Wir befinden uns im Punkt P (Fig. 6), also auf der linken Grenzkurve. Ein mathematisch lineares Gefälle kann es in der Flamme nicht geben. Solange aber ein praktisch linearer Teil vorhanden ist, verläuft die zugeordnete Integralkurve der Grenzkurve benachbart.

Bei wachsender Leitfähigkeit oder zunehmendem Elektrodenabstand rücken die einer bestimmten Stromstärke zugeordneten Kurven an die linke Grenzkurve heran. Unter Leitfähigkeit verstanden wir dabei den Ausdruck $\lambda = \sqrt{\frac{N_i}{a}}(K_1 + K_2)e$. In Flammengasen erreicht sowohl die Ionisierungsstärke N_i wie die Elektronenbeweglichkeit K_2 beträchtliche Werte. Hieraus erklärt sich die Linearität des Gefälles im Flammeninnern. Mit zunehmender Leitfähigkeit (z. B. in Salzflammen) breitet sich das lineare Gefälle aus. Dieses Verhalten wurde von Wilckens (a. a. O. S. 13) und auch durch Versuche des Verfassers bestätigt.

Fig. 6 läßt sehr anschaulich erkennen, daß die Größe des Kathodenfalles, verglichen mit dem verschwindend kleinen Anodenfall durch das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten der positiven und negativen Elektrizitätsträger bestimmt ist. Die Oberflächenionisation kürzt den Kathodenfall ab, und hierin beschränkt sich ihr Einfluß.

VI. Die Stromspannungskurve.

1. Wiewohl die Stromstärke in der Flamme beträchtliche Werte besitzt, können wir doch die für schwache Ströme geltenden Näherungen anwenden. Wir können uns auf die Betrachtung der linken, dem Strome O zugeordneten Grenzkurve beschränken, wenigstens bei nicht zu hohen Spannungen. Seeliger (a. a. O.) und vor ihm bereits Mie (a. a. O. S. 877) geben für diese Kurve den Zusammenhang von Strom und Spannung durch eine Gleichung der Form:

$$E = Ail + Bi^2, \tag{4a}$$

worin A und B Konstanten sind. In der von uns gewählten Bezeichnungsweise können wir noch etwas spezialisierter, wie folgt, schreiben:

$$E = \frac{il}{\lambda} + \frac{bi^2}{\lambda^3}, \tag{4b}$$

wobei nur noch b eine unbekannte Konstante ist.[1])

1) Diese Darstellung läßt sich direkt aus der Mieschen Formel gewinnen, wenn man beachtet, daß R (Widerstand des Kondensators) $= l/\lambda$ und J_∞ (Sättigungsstrom) $= N_i le$, $N_i = \text{const}\,\lambda^3$ ist. — Gemäß den obigen Ableitungen gilt diese Formel auch für die Flamme.

Es läßt sich nun auf Grund einer Näherungsbetrachtung folgendes dartun: Denkt man sich die Stromstärke konstant gehalten, so bedingt eine Änderung des Elektrodenabstandes nur eine Zunahme oder Abnahme des linearen Teiles, ändert aber nichts an der Gestalt des Elektrodenfalles. Liegt, wie in Flammengasen, fast der ganze Spannungsabfall an den Elektroden, speziell an der Kathode, so erhält man das paradoxe Resultat, daß der Strom unabhängig ist von der Elektrodenentfernung.

2. Gl. (4) gilt zunächst für reine Volumionisation, sowie für konstante (von i und λ unabhängige) Oberflächenionisation. H. A. Wilson[1]) hat bei einer Anordnung, wo die Elektrodeneffekte gegen die Volumionisation zurücktraten, die Stromspannungskurve für die reine Flamme empirisch durch die Miesche Formel dargestellt.

In Salzflammen dürfen die Kathodeneffekte nicht vernachlässigt werden. Der Kathodenfall stellt ein beträchtliches Stromhindernis dar; seine Abkürzung hat demzufolge bestimmenden Einfluß auf die Stromstärke. Ist n_{02} eine Konstante, d. h. also, da $n_{02} K_2 X = N_{02}$, daß die Zahl der an der Kathode erzeugten Ionen der Feldstärke proportional ist, so liegt der Kathodenpunkt fest; die Charakteristik hat noch immer parabolische Gestalt. Anders werden die Verhältnisse, wenn N_{02} konstant ist. In diesem Falle wird der Parameter der in Fig. 6 gezeichneten Parabel mit wachsendem z kleiner, und also die Abkürzung des Kathodenfalles mit zunehmender Stromstärke geringer. Sein Einfluß nimmt zu, und der Strom steigt langsamer an. — Verfasser neigt der Ansicht zu, daß bei geringen Spannungen die Oberflächenionisation rasch zunimmt, um bald konstant zu werden. Die Stromspannungskurve muß also nach anfänglich raschem Ansteigen im Zuge einer Parabel einen Knick bekommen und langsamer ansteigen, um sich schließlich der Charakteristik bei reiner Volumionisation zu nähern, wie dies die Versuche von Arrhenius (a. a. O.) u. a. ergeben haben.

---

1) H. A. Wilson, Phil. Mag. (6) 10. S. 476. 1905; auch in seiner Monographie The electricel properties of flames and of incandescent solids, London 1912, referiert S. 62 ff.

Trifft diese Interpretation der Stromspannungskurve zu, so folgt weiter, wie wir schon oben folgerten, daß bei geringen Spannungen, soweit die Charakteristik mit ihrer Tangente zusammenfällt, von einer Gültigkeit des Ohmschen Integralgesetzes nicht die Rede sein kann.

VII. Das Leitvermögen der Flammengase.

Abweichend von Seeliger haben wir an Stelle des Sättigungsstromes das Leitvermögen eingeführt. Darunter verstanden wir den Wert $\lambda = \sqrt{\frac{N_i}{\alpha}}(K_1 + K_2)e$. Wenigstens bei Pt-Elektroden sind die Elektrodeneffekte ohne Einfluß auf den linearen Teil. Im linearen Gebiet treten die der Flamme charakteristischen Verhältnisse offen hervor. Der Versuch, hierauf das Studium der Flammenleitung zu gründen, ist wiederholt unternommen worden, so z. B. von Tufts[1]), der den Kathodenfall durch CaO herabsetzte. Auch die Untersuchungen von Marx[2]) im Magnetfeld sind hier zu nennen. Durch das Studium des linearen Teiles kann vielleicht eine Entscheidung zwischen der Nahewirkungstheorie und der lichtelektrischen Theorie der Elektronenbefreiung herbeigeführt werden. Denn die Abhängigkeit des Leitvermögens von der Konzentration, wie sie aus den beiden Theorien folgt, ist nicht dieselbe. Allein diese Verhältnisse dürfen herangezogen werden zur Erklärung des Quadratwurzelgesetzes der negativen Träger.[3])

VIII. Zusammenfassung.

Wir sind am Ende dieser allgemeinen theoretischen Erörterungen. Wir haben erkannt:

1. Bei Verwendung vertikaler Elektroden kann die Elektrizitätsleitung in Flammengasen wie im ruhenden Gas behandelt werden; die Flammenbewegung bleibt ohne Einfluß.

2. Da die Oberflächenionisation nur die Randbedingungen ändert, sind die Vorgänge und Zustände an den Elektroden ohne Einfluß auf das Flammeninnere.

---

1) F. L. Tufts, Physik. Zeitschr. 5. S. 76 u. S. 158. 1904.

2) E. Marx, Ann. d. Phys. 2. S. 798. 1900; Physik. Zeitschr. 1. S. 374. 1900.

3) Vgl. E. Marx, Handb. d. Rad. IV. S. 730 ff.

3. Die Ströme in der Flamme sind vom Standpunkt der Theorie als schwache Ströme zu bezeichnen.

4. Auch bei geringen Spannungen hat die Oberflächenionisation maßgebenden Einfluß.

5. Eine Basis für die weitere Untersuchung der Flammenvorgänge wird im Studium des linearen Teiles gefunden.

Die gewonnenen Resultate sind unabhängig von einer speziellen Hypothese der Elektronenbefreiung. Original ist der Versuch die Flammenbewegung und die Oberflächenionisation exakt in Ansatz zu bringen.

C. Bemerkungen zu der lichtelektrischen Theorie der Alkaliflammen.

§ 5. Die Grundlagen der lichtelektrischen Theorie.

Die beiden speziellen Theorien der Flammenleitung, die Lenardsche Nähewirkungstheorie und die lichtelektrische Theorie von Marx, behandeln die Stromleitung in der Flamme nach Mittelwertsmethoden. Verfasser dieser Arbeit vertritt die von Marx in die Flammenleitung eingeführte lichtelektrische Hypothese der Elektronenbefreiung.

Man kann sich die Frage vorlegen: Wie müßte die lichtelektrische Theorie der Flammenleitung formuliert werden, um den gesicherten Ergebnissen der Theorie der Gasentladung gerecht zu werden?

Wir haben oben für λ folgende Formel abgeleitet:

$$\lambda = \sqrt{\frac{N_i}{\alpha}}\,(K_1 + K_2)\,e. \tag{1}$$

Da K_2 viel größer ist als K_1, als Elektronenbeweglichkeit aber von der Metallkonzentration unabhängig angenommen werden kann, folgt aus dem Arrheniusschen Quadratwurzelgesetz, vorausgesetzt, daß die Arrheniusschen Versuche[1]) auf Volumionisation zu beziehen sind, daß die Ionisierungsstärke N_i der Metallkonzentration proportional ist.

Die Versuche von Arrhenius wie die von Smithells-Wilson-Dawson deuten darauf hin, daß die Leitfähigkeit in gleicher Weise wie von der Konzentration des Metalles auch

1) Sv. Arrhenius, a. a. O. (Anm. 1) S. 3.

von dessen Atomgewicht abhängt.[1]) — Die Messungen des Rotationskoeffizienten des Halleffektes[2]), bei denen die Oberflächenionisation nicht beteiligt war, sprechen für diese Abhängigkeit. Erst die direkte Bestimmung des Leitvermögens im linearen Teil als Funktion der Konzentration und des Atomgewichtes des eingebrachten Metalles würde hier Klarheit schaffen können.

Wir wollen die Ionisierungsstärke im Volum der Flamme sowohl dem Atomgewicht des zerstäubten Metalles als auch der Konzentration proportional annehmen.

p sei die Zahl der in einem Atom abspaltbaren Elektronen — p ist also dem Atomgewicht proportional — und n die Metallkonzentration; np ist die Gesamtzahl der abspaltbaren Elektronen. n_1 und n_2 seien die Konzentrationen der positiven und negativen Ladungen, α der Rekombinationskoeffizient; im linearen Teil ist $n_1 = n_2 = n_0$. — β sei der Bruchteil der gleichzeitig vorhandenen Ladungen (Elektronen):

$$n_0 = \beta \cdot np. \tag{2}$$

Nimmt man an, daß die Zahl der sekundlich gebildeten Ladungen proportional der Zahl der nicht abgespaltenen Ladungen ist, so beträgt die Ionisierungsstärke N_i im stationären Zustand:

$$N_i = \varphi np\,(1 - \beta); \tag{3}$$

φ ist dabei wesentlich durch die Temperatur bestimmt, aber auch vom Säureradikal beeinflußt. Wir können φ in zwei Faktoren zerlegen: $\varphi = \chi\psi$; χ ist eine chemische Konstante: $n\chi$ gibt die Zahl der aktiven Atome, d. h. der Metallatome, die Elektronen abgeben können; ψ ist eine Strahlungskonstante und Funktion der absoluten Temperatur.

Die Molisierungsstärke beträgt:

$$N_m = \alpha n_1 n_2 = \alpha n_0^2. \tag{4}$$

1) Smithells-Wilson-Dawson, Phil. Trans. 193. S. 89. 1900. Vgl. Handb. d. Rad. IV. S. 618 u. S. 625f. — Das gilt speziell für die Alkalimetalle K, Rb und Cs; Li und Na stimmen schlecht damit überein. Aber wir wissen nicht, wie und in welcher Weise die Oberflächenionisation, die wir als Funktion der Stromdichte und des Leitvermögens betrachten können, dabei beteiligt ist. Arrhenius folgerte aus seinen Versuchen bei 0,1 Volt Proportionalität des Stromes mit dem Atomgewicht.

2) E. Marx a. a. O. (Anm. 2) S. 18.

Im stationären Zustande ist die Ionisierungsstärke gleich der Molisierungsstärke: $N_i = N_m$; d. h.:

$$\varphi n p (1 - \beta) = \alpha n_0^2. \tag{5}$$

Daraus folgt die Ladungszahl β, wenn φ/α gegenüber np vernachlässigt werden kann:

$$\beta = \sqrt{\frac{\varphi}{\alpha n p}}. \tag{6}$$

Bei kleinem β (kleinem φ/α gegenüber np) beträgt somit die Ladungsdichte:

$$n_0 = \sqrt{\frac{\varphi n p}{\alpha}}. \tag{7}$$

Die Ladungsdichte ist also proportional der Quadratwurzel aus der Konzentration und dem Atomgewicht. $\alpha = 4\pi b e (K_1 + K_2) \sim 4\pi b e K_2$ (Langevin) — b ist der Bruchteil der wirklich statthabenden Rekombinationen zu den maximal möglichen — darf als vom Atomgewicht unabhängig angenommen werden, da ja K_2, die Elektronenbeweglichkeit, davon unabhängig ist. Die mittlere Ladung q, die ein Metallatom trägt, ist proportional der Wurzel aus dem Atomgewicht.

Die Dauer des wanderungsfähigen Zustandes eines Elektrons (bzw. einer positiven Ladung, aber nicht eines positiven Trägers) beträgt:

$$\Delta_w = \frac{1}{\alpha n_0} = \frac{1}{\sqrt{\alpha \varphi n p}}; \tag{8}$$

die Dauer des neutralisierten Zustandes hingegen:

$$\Delta_n = \frac{1}{\varphi}. \tag{9}$$

$\beta = \frac{\Delta_w}{\Delta_n}$ gibt nicht nur den Bruchteil der freien Elektronen, sondern auch den Bruchteil der Zeit, während der sich ein Elektron im wanderungsfähigen Zustand befindet. Während die Dauer des neutralisierten von der Zahl der Atome und vom Atomgewicht (bei kleinem β) unabhängig ist, nimmt die Dauer des wanderungsfähigen Zustandes mit steigendem Atomgewicht und steigender Konzentration ab.

Bei Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit nach Auftriebsmethoden muß der Ladungswechsel beachtet werden.

Gemäß Gl. (1) und (7) beträgt das Leitvermögen der Flamme (im linearen Gebiet):

$$\lambda = \sqrt{\frac{npq}{\alpha}}\, e(K_1 + K_2). \tag{10}$$

Ist $\mathfrak{E}$ die Feldstärke, so folgt für die Stromdichte i (in dem Teile der Flamme, wo das Feld quellenfrei ist):

$$i = \sqrt{\frac{npq}{\alpha}}\, e(K_1 + K_2)\mathfrak{E}. \tag{11}$$

Bei reiner Volumionisation ist also, sofern das Ohmsche Integralgesetz gilt, der Strom proportional sowohl der Wurzel aus dem Atomgewicht wie aus der Konzentration.[1]) Die Untersuchung des Ohmschen Leitvermögens im linearen Teil kann vielleicht Klarheit darüber verschaffen, ob und inwieweit der hier gemachte Ansatz zutrifft. Während nach der Lenardschen Nähewirkungstheorie das Leitvermögen im allgemeinen Falle eine verwickelte Funktion der Konzentration ist, bei reiner Volumionisation aber der Konzentration direkt proportional sein würde, folgt hier Zunahme mit der Wurzel aus der Konzentration.

Diese wenigen Andeutungen mögen genügen.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit befindet sich am Schlusse der einzelnen Teile, S. 140, S. 150 f.

Zittau, den 27. Juni 1921.

---

1) Vgl. E. Marx, Handb. d. Rad. IV. S. 733.

(Eingegangen 10. August 1921.)

5. *Magnetisierung durch Rotation. Bemerkung zur Antikritik von Karl F. Herzfeld*[1]*; von Richard Gans.*

Hr. Herzfeld hat meine Kritik[2]) bezüglich der Deutung der Barnettschen Versuche einer Antikritik unterzogen, die ich als berechtigt anerkenne. Ich würde auf die Frage nicht wieder zurückkommen, wenn nicht aus der Theorie noch ein feiner Unterschied folgen würde, der vielleicht Beachtung verdient.

In der von mir gewählten Bezeichnungsweise ist das Drehmoment, falls gleichzeitig ein Magnetfeld und die durch die Rotation des Zylinders erzeugten magnetischen Kräfte wirken,

$$\frac{d\mathfrak{J}}{dt} = -\left[\frac{2m}{e}\mathfrak{g} + \mathfrak{H} + N\mathfrak{M}, \mathfrak{m}\right]. \tag{1}$$

Ist nun der Zylinder nicht unendlich lang, so entsteht ein entmagnetisierendes Feld, so daß

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0 - P\mathfrak{M}, \tag{2}$$

wo P der Entmagnetisierungsfaktor des Zylinders, $\mathfrak{H}_0$ das von der Spule erzeugte Feld ist, wenn kein Eisen sich im Innern befinden würde, d. h. $\mathfrak{H}_0 = 4\pi z i$ (z Anzahl Windungen je Längeneinheit, i Stromstärke).

Aus (1) und (2) folgt

$$\frac{d\mathfrak{J}}{dt} = -\left[\frac{2m}{e}\mathfrak{g} + \mathfrak{H}_0 + (N-P)\mathfrak{M}, \mathfrak{m}\right]. \tag{3}$$

Nun vergleicht man experimentell nicht etwa die Fälle

$$\mathfrak{g} = 0;\ \mathfrak{H} \neq 0 \quad \text{mit} \quad \mathfrak{g} \neq 0,\ \mathfrak{H} = 0,$$

sondern

$$\mathfrak{g} = 0;\ \mathfrak{H}_0 \neq 0 \quad \text{mit} \quad \mathfrak{g} \neq 0;\ \mathfrak{H}_0 = 0.$$

1) K. F. Herzfeld, Ann. d. Phys. 65. S. 735. 1921.
2) R. Gans, Ann. d. Phys. 65. S. 124. 1921.

Daraus folgt, daß nicht etwa $\mathfrak{H} = \frac{2m}{e}\,\mathfrak{g}$ das der Rotation äquivalente Feld ist, sondern daß dasselbe

$$\mathfrak{H}_0 = \frac{2m}{e}\,\mathfrak{g} \tag{4}$$

ist. Es kommt also nicht auf das wirklich im Eisen vorhandene Feld, sondern auf das von der Spule erzeugte äußere Feld an. Der Grund ist, daß nicht nur bei Magnetisierung durch Strom, sondern auch durch Rotation eine Entmagnetisierung auftritt.

La Plata, 5. August 1921,
Instituto de Física.

(Eingegangen 28. September 1921.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Arthur [illegible]

Werkstätten [illegible]

Spezialfabrik von [illegible]

und für [illegible]

Rotierende Quecksilber-[illegible]

System Pfeiffer, D.R.P. [illegible]

Hochvakuum-Apparate zur Demonstration und zu wissenschaftlichen Untersuchungen.

Neu-konstruktionen nach Angabe.

Vakuummeter u. Reiff, mit direkter Ablesung, D.R.P. angemeldet.

Geryk-Öl-Luftpumpen, D.R.P. Rotierende Öl-Luftpumpen, D.R.P.

Alle Arten von Luftpumpen:

Trockene rotierende Luftpumpen,

Trockene Schieber-luftpumpen,

Quecksilberluftpumpen aller Systeme,

Kompressionsluftpumpen.

Eigene Spezial-Fabrikation von Funkeninduktoren von 4–[illegible] m/m Funkenlänge

Eingetragene Fabrik-Marke

Induktoren mit Demonstrationsschaltung.

Alle Nebenapparate

1921. № 19.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 66.

1. *Das Theorem der übereinstimmenden Zustände und die Quantentheorie der Gase und Flüssigkeiten*[1]; *von A. Byk.*

Inhaltsübersicht: Das Theorem der übereinstimmenden Zustände und die Sonderstellung der Substanzen mit niedriger kritischer Temperatur. — Quantentheoretische Verallgemeinerung des Theorems der übereinstimmenden Zustände („Quantentheorem der übereinstimmenden Zustände"). — Prüfung des Quantentheorems an den Zustandsgleichungen der Sättigung: 1. Berechnung von Dampfdruckgleichungen und von Siedepunkten; 2. Berechnung von Dampfvolumgleichungen und von Siedevolumina; 3. Berechnung des kritischen Koeffizienten. — Die Thermodynamik der Gase und Flüssigkeiten und die Quantentheorie. Absolute Größen und Relativitätsprinzip. — Zusammenfassung.

Das Theorem der übereinstimmenden Zustände und die Sonderstellung der Substanzen mit niedriger kritischer Temperatur.

Aus den vergeblichen Versuchen, die Thermodynamik der Wärmestrahlung nach der statistischen Methode auf die klassische Molekularmechanik und Elektrodynamik zu begründen, hat bekanntlich M. Planck den Ausweg durch Einführung seines universellen Wirkungsquantums gefunden. Damit war zugleich die Aufgabe gegeben, diese neue und im prinzipiellen Gegensatz zur klassischen Physik stehende Anschauung auf demjenigen Gebiete anzuwenden und zu prüfen, das von jeher das eigentliche Feld der Thermodynamik und der Molekularstatistik gewesen ist, der Lehre von den Flüssigkeiten und Gasen. Merkwürdigerweise hat sich aber die Quantentheorie in der Hauptsache nach einer ganz anderen Richtung entwickelt, die im Bohrschen Atommodell ihren charakteristischen Ausdruck gefunden hat. Auch soweit sie auf die Theorie der Aggregatzustände bisher angewandt worden ist, hat sie für die Flüssigkeiten und Gase bedauerlicherweise bisher eine weit geringere Ausbeute an Resultaten ergeben als bei den festen

1) Vgl. die vorläufige Mitteilung des Verfassers unter dem gleichen Titel. (Phys. Zeitschr. 22. S. 15. 1921.)

Körpern. Bei diesen hat schon früh A. Einstein[1]) auf die Folgerungen hingewiesen, die sich bezüglich der spezifischen Wärme aus der Analogie schwingender Atome mit Planckschen Oszillatoren ergeben, und die Theorie hat hier in der von P. Debye[2]) vervollkommneten Form bereits einen gewissen Abschluß gefunden. Man hat nun zwar versucht[3]) die Methode der Eigenschwingungen auch auf den fluiden Zustand zu übertragen; doch dieses Verfahren erscheint etwas künstlich[4]) und hat eigentlich auch kaum weiter geführt als zur Bestätigung des bisherigen Hauptresultates der Quantentheorie auf diesem Gebiete, nämlich des Ausdruckes für die Entropie der idealen, hochtemperierten und hochverdünnten Gase sowie der zugehörigen chemischen Konstanten.

Die das elementare Wirkungsquantum enthaltende Entropiekonstante der idealen Gase hat aber die Eigentümlichkeit, daß sie bei der Bildung der wichtigsten thermodynamischen Beziehungen, der Zustandsgleichung und der spezifischen Wärme, herausfällt[5]), so daß gerade dieser Grenzfall zu einer allgemeineren Prüfung der Quantentheorie beim fluiden Zustand wenig geeignet erscheint. Daß die Entropie- bzw. chemische Konstante in der Dampfdruckformel auftritt, d. h. in einem Falle, wo neben dem idealen Gase die tropfbare Flüssigkeit in Betracht zu ziehen ist, weist darauf hin, daß *Quanteneffekte* nicht nur bei extrem tiefen *Temperaturen*, wo man sie bisher gesucht hat, sondern auch *bei höheren* zu erwarten sind, wenn man sich *nicht* nur auf den *hochverdünnten Zustand* beschränkt.

M. Planck[6]) hat durch seine Einteilung des Phasenraums in gewisse endliche Elementargebiete der Wahrscheinlichkeit eine weit allgemeinere Methode zur quantentheoretischen Behandlung von Molekülsystemen als diejenige der Eigenschwingungen angegeben. Aber auch sie hat bisher noch nicht

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 22. S. 180. 1907.

2) P. Debye, Ann. de Phys. 39. S. 789. 1912.

3) H. Tetrode, Phys. Zeitschr. 14. S. 212. 1913; W. H. Keesom, ebenda S. 865.

4) Vgl. A. Sommerfeld, Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität, gehalten in Göttingen 1913. S. 146. Leipzig 1914, sowie M. Born, Phys. Zeitschr. 15. S. 185. 1914.

5) Vgl. M. Planck, Wärmestrahlung. 2. Aufl. S. 124. Leipzig 1913.

6) M. Planck, Ann. d. Phys. 50. S. 385. 1916.

über die idealen Gase[1]) hinausgeführt. Es wäre gewiß nicht leicht, die Plancksche *Strukturtheorie* des *Phasenraumes* explicite auf den fluiden Zustand im allgemeinen anzuwenden, wo dann die endliche Ausdehnung der Moleküle und die van der Waalsschen Anziehungskräfte berücksichtigt werden müßten. Aber wir werden sehen, daß auch ohne solche spezielle und daher bis zu einem gewissen Grade willkürliche Annahmen die von Planck angenommene allgemeine Grundlage der molekularen Quantenmechanik für die Thermodynamik der stärker komprimierten Gase und Flüssigkeiten zu hinreichend bestimmten Folgerungen führt, um einer experimentellen Prüfung zugänglich zu sein.

Die Teilung des Phasenraumes gibt die charakteristische thermodynamische Funktion und damit das gesamte thermodynamische Verhalten einer Substanz, sobald man eine Hypothese über das Gesetz hinzufügt, nach welchem die Phasenpunkte einer großen Anzahl von gleichartigen, gegenseitig unabhängigen Systemen innerhalb eines einzelnen Elementargebietes des Phasenraumes angeordnet sind.[2]) Geht man etwa von der *freien Energie* durch *Differentiation* nach dem Volumen zur *Zustandsgleichung* über, so kommt man an einen Punkt, wo die *klassische* und die *Quantentheorie* in ihren Aussagen *charakteristisch verschieden* sind und wo gleichzeitig ein *reiches experimentelles Material* zur Verfügung steht. Für Molekülsysteme, die der Bedingung der mechanischen Ähnlichkeit genügen, führt nämlich, wie H. Kamerlingh Onnes[3]) gezeigt hat, die klassische Mechanik auf das van der Waalssche Theorem der übereinstimmenden Zustände.[4]) Dieses erweist sich seinem empirischen Geltungsbereich nach, wenn man von den Abweichungen absieht, die durch ungenügende Erfüllung der Voraussetzungen mechanischer Ähnlichkeit, besonders Unterschiede in der geometrischen Form der Moleküle und Assoziation, bedingt sind, als ein Grenzfall für Substanzen

1) M. Planck, Sitzungsber. der Preußischen Akademie der Wissenschaft zu Berlin 1916. S. 667.

2) M. Planck, Ann. d. Phys. 50. S. 418. 1916.

3) H. Kamerlingh Onnes, Archives Néerlandaises 30. S. 112. 1897.

4) Dieses Theorem umfaßt zwar die spezielle van der Waalssche Zustandsgleichung, ist aber weit allgemeiner als sie.

mit hohen kritischen Temperaturen. Die Abweichungen von diesem Theorem sind im allgemeinen um so größer, je tiefer die kritische Temperatur bzw., was nach Guldberg[1]) auf dasselbe hinauskommt, der Siedepunkt liegt[2]), am stärksten also bei niedrig siedenden Gasen, speziell beim Helium.

Es fragt sich, ob diese Abweichungen derart sind, daß die ganze Theorie aufzugeben ist oder ob es möglich sein wird, sich von ihnen durch eine Veränderung oder Fortbildung Rechenschaft zu geben. „Die Entscheidung[3]) kann keinen Augenblick zweifelhaft sein; die Erfolge der Theorie sind so unleugbar, das Gebiet der Erscheinungen, das sie zu beherrschen beansprucht, so ausgedehnt, daß es eine im höchsten Maße dankbare Aufgabe sein würde, den Abweichungen nachzugehen und sorgfältig zu prüfen, nach welchen Seiten eine Umgestaltung oder Erweiterung der Theorie unerläßlich ist."

Sofern das Theorem der übereinstimmenden Zustände molekulartheoretisch auf die klassische Mechanik basiert ist, erscheint es aussichtsvoll, unter Ersatz der klassischen durch die Quantenmechanik dieses Theorem so zu erweitern, daß es der erwähnten charakteristischen *Sonderstellung der tiefsiedenden Substanzen* Rechnung trägt, entsprechend der Erfahrung aber seine Gültigkeit für Körper von nicht zu niedriger kritischer Temperatur beibehält.

Quantentheoretische Verallgemeinerung des Theorems der übereinstimmenden Zustände („Quantentheorem der übereinstimmenden Zustände").

Das *Prinzip* der *mechanischen Ähnlichkeit*, die klassisch molekularmechanische Grundlage des Theorems der übereinstimmenden Zustände nach Kamerlingh Onnes[4]), läßt sich kurz folgendermaßen ausdrücken: Lassen sich für zwei verschiedene chemische Individuen, die wir jedes aus unter sich gleichartigen Molekülen aufgebaut denken, zwei Wertetripel von Masse, Länge und Zeit angeben, derart daß in beiden

1) C. M. Guldberg, Zeitschr. f. physikal. Chemie 5. S. 374. 1890.
2) Vgl. H. Kamerlingh Onnes und W. H. Keesom: Die Zustandsgleichung (Enzyklopädie der Mathem. Wissensch. V, 1 Heft 5. S. 720. Leipzig 1912.
3) W. Nernst, Theoretische Chemie. S. 241. 7. Aufl. Stuttgart 1913.
4) Vgl. oben S. 159.

Molekülsystemen einander entsprechende Größen beliebiger Dimension, auf das entsprechende Tripel von Einheiten bezogen, durchweg die gleichen Zahlenwerte annehmen, so heißen die beiden Systeme mechanisch ähnlich. Mechanisch ähnliche Systeme befinden sich nach Kamerlingh Onnes in übereinstimmenden Zuständen, d. h. einander entsprechende, an Mittelwerte in den Molekülsystemen anknüpfende Zustandsgrößen, wie der Druck, werden, wenn man sie auf ihre spezifischen Einheiten bezieht, für alle Substanzen durch die gleichen Zahlenwerte dargestellt. In mechanisch ähnlichen Systemen werden sich etwa die freien Weglängen der Moleküle wie die Molekulardurchmesser verhalten müssen.

Die Thermodynamik eines chemisch einatomigen komprimierten Gases bzw. einer Flüssigkeit, deren Moleküle nicht als Massenpunkte angesehen werden dürfen, baut sich molekulartheoretisch auf der statistischen Betrachtung einer sehr großen Anzahl *(N)* Moleküle von zunächst je sechs Freiheitsgraden auf. Die Zustände des Molekularsystems sind daher in einem 12 *N*-dimensionalen Phasenraum darzustellen. Da die Volumina der endlichen Zellen des Phasenraumes von dem Planckschen Wirkungsquantum h abhängen, geht diese Größe in die aus der Struktur des Phasenraums abzuleitende Entropie bzw. freie Energie ein. Denken wir uns jetzt den *Phasenraum* eines *zweiten Molekülsystems*, das dem *ersten mechanisch ähnlich* ist, wobei wir uns für den Augenblick vorstellen, daß sich auch die Größe h nach dem Prinzip der mechanischen Ähnlichkeit ändere; dann müßte wegen der Dimension von h gelten

$$\frac{h_1}{h_2} = \left(\frac{m_1}{m_2}\right)\left(\frac{t_2'}{t_1'}\right)\left(\frac{l_1}{l_2}\right)^2,$$

wobei die Quotienten auf der rechten Seite der Gleichung die Verhältnisse der in C.G.S.-Einheiten gemessenen Fundamentaleinheiten der Masse, Zeit und Länge in den beiden Systemen angeben. Wählen wir nun für beide Molekülsysteme Maßsysteme mit diesen Verhältnissen der Fundamentaleinheiten, so werden wir in beiden Fällen zu identischen charakteristischen thermodynamischen Funktionen geführt. Für die *reduzierte freie Energie*, die wir dem Gebrauch der physikalischen Chemiker entsprechend als *charakteristische Funktion* wählen, womit Volumen und Temperatur als unabhängige Variable

gesetzt sind, wird dann in irgend einem der mechanisch ähnlichen Molekülsysteme:

$$(1) \qquad \frac{F/N}{\left(\frac{m\,l^2}{t'^2}\right)} = f_1\left(\frac{v/N}{l^3},\ \frac{k'\,T}{\left(\frac{m\,l^2}{t'^2}\right)},\ \frac{h}{\left(\frac{m\,l^2}{t'}\right)}\right).$$

Dabei ist F die freie Energie pro Mol, N die Anzahl wahrer Moleküle im Mol, v das Molvolumen, T die absolute Temperatur; k' ist ein zunächst noch unbestimmter Proportionalitätsfaktor der Dimension Energie : Temperatur.

Die Einführung eines solchen Faktors ist erforderlich, da die Temperatur zunächst überhaupt keine mechanische Größe, sondern eine solche sui generis ist und daher keine Dimension in bezug auf Länge, Masse und Zeit besitzt. Nun besteht ganz allgemein die Beziehung[1])

$$(2) \qquad T = \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_v} = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{\left(\frac{\partial \log W}{\partial U}\right)_v}$$

(S Entropie pro Mol, U innere Energie pro Mol, W thermodynamische Wahrscheinlichkeit des Systems, log = logarithmus naturalis), wobei k, die molekulare Gaskonstante, im C.G.S.-Grad-System eine universelle Konstante von der Dimension Energie : Temperatur ist. Soll diese Konstante den gleichen Zahlenwert für ein beliebiges spezifisches Maßsystem erhalten und sollen damit auch, wie das klassische Theorem der übereinstimmenden Zustände es fordert, mechanisch ähnliche Systeme gleichen Zahlenwerten der reduzierten Temperaturen entsprechen, so müssen wir, da $\log W$ eine reine Zahl ist, die spezifische Einheit der Temperatur proportional derjenigen der Energie wählen. Sofern k' in (1) das Verhältnis der spezifischen Energie- zur spezifischen Temperatur-Einheit bezeichnet, ist also k' eine universelle Konstante. Das dritte, konstante, dimensionslose Argument in f_1 (Gleichung (1)) wird, so lange h dem Ähnlichkeitsprinzip folgt, ebenfalls eine universelle Konstante. In der Tat ist für individuelle Konstanten in reduzierten Gleichungen, die dem Prinzip der mechanischen Ähnlichkeit folgen, kein Platz.

1) M. Planck, Wärmestrahlung. 2. Aufl. S. 117, Gleichung 164 sowie M. Planck, Thermodynamik. 5. Aufl. S. 122. Leipzig 1917.

Nun gilt zwar für jede Phasenbahn die klassische Dynamik[1]), und es *transformieren* sich deshalb sämtliche Koordinaten und Impulse der einzelnen Phasenbahnen sowie alle aus ihnen abgeleiteten mechanischen Größen, wie etwa die Energie, nach dem *Prinzip* der *mechanischen Ähnlichkeit*. Aber dies *gilt nicht* für die *Volumina* der *Elementargebiete* der *Wahrscheinlichkeit* und für die Größe h, die, trotzdem sie von nicht verschwindender Dimension ist, dennoch eine universelle Invariante darstellt, die sich, in C.G.S.-Einheiten gemessen, beim Übergang von einem ersten Molekülsystem zu einem ihm im klassischen Sinne mechanisch ähnlichen ihrem Werte nach nicht ändert. Gehen wir also von einem System von Phasenbahnen eines Molekülsystems zu dem eines ihm bezüglich der einzelnen Phasenbahnen, d. h. im klassischen Sinne, mechanisch ähnlichen einer anderen Molekülgattung[2]) über, so wird wegen dieser Eigenschaft von h in dem Ausdruck auf der rechten Seite von (1) das dritte Argument *keine universelle Invariante* mehr sein, sondern eine *individuelle, dimensionslose Konstante* mit einem Zahlenwert werden, der umgekehrt proportional der spezifischen Einheit einer Größe der Dimension Energie : Zeit für die betreffende Molekülgattung ist.

Wir müssen in (1) der Beobachtung unmittelbar zugängliche Fundamentaleinheiten für die einzelnen Substanzen einführen. Für die Temperatur wählen wir, wie das bei der Formulierung des klassischen Theorems der übereinstimmenden Zustände üblich ist, die kritische Temperatur ϑ_0 als spezifische Einheit.

Die *spezifische Energieeinheit* erhalten wir aus der spezifischen *Temperatureinheit* nach dem *Grundsatz* des *absoluten Maßsystems*, indem wir die Konstante eines Naturgesetzes gleich 1 setzen und wählen als solches die Boltzmann-Plancksche Beziehung zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit:

$$S = k \log W. \tag{3}$$

Da die spezifische Einheit der Entropie als einer Größe von

1) M. Planck, Ann. d. Phys. 50. S. 387. 1916.

2) Wo in der Folge von mangelnder mechanischer Ähnlichkeit insbesondere der Moleküle schlechthin die Rede ist, ist stets die Ähnlichkeit bezüglich der einzelnen Phasenbahnen, d. h. im klassischen Sinne, gemeint.

der Dimension Energie : Temperatur gleich $\frac{k' \vartheta_0}{\vartheta_0} = k'$ und $\log W$ eine reine Zahl ist, so muß dann also sein

$$S/k' = \log W, \tag{4}$$

also $k' = k$ (4a), und wir kommen zu $k \vartheta_0$ als spezifischer Energieeinheit.[1])

Da wir hier die molekulare Gaskonstante k und nicht die molare R benutzt haben, so erscheint es folgerichtig, bei den spezifischen Einheiten von Masse und Volumen ebenso zu verfahren. Als solche wählen wir also m_0, die Molekülmasse, und φ_0/N, das durchschnittliche Volumen, das einem wahren Molekül im kritischen Zustande zur Verfügung steht, oder das kritische Molekülvolumen. Die spezifischen Einheiten von Länge, Masse, Zeit und Temperatur werden somit[2]):

$$(5) \quad \begin{cases} \text{Länge:} & \left(\frac{\varphi_0}{N}\right)^{1/3} \text{cm}; \\ \text{Masse:} & m_0 = \frac{M}{N} \text{ g}; \\ \text{Zeit:} & m_0^{1/3} \left(\frac{\varphi_0}{N}\right)^{1/3} (k \vartheta_0)^{-1/3} \text{ sec}; \\ \text{Temperatur:} & \vartheta_0 \text{ grad}. \end{cases}$$

Fundamentaleinheiten sind hier die der Länge (Volumen), Masse und Temperatur, während die Zeit-(Energie)-Einheit durch die Forderung gewonnen wird, daß die Entropie dem Logarithmus der Wahrscheinlichkeit nicht nur proportional, sondern gleich sein soll. Infolge des *molekularen, nicht molaren* Charakters des *Maßsystems* tut man gut, die auftretenden thermodynamischen Größen, wie Volumen und Verdampfungswärme, auf ein Molekül und nicht auf ein Mol zu beziehen.

Wegen des Eingreifens der dem Ähnlichkeitsprinzip nicht folgenden Konstanten h darf man die Einheiten (5) für Länge

---

1) Dies führt zu $k \frac{\text{erg}}{\text{grad}}$ als spezifischer Einheit der Entropie in Übereinstimmung mit dem natürlichen Planckschen Maßsystem (Planck, Theorie der Wärmestrahlung, 2. Aufl., S. 168). Die spezifische Entropieeinheit ist im Gegensatz zu den spezifischen Einheiten von Größen anderer Dimension von der besonderen Beschaffenheit des Molekülsystems unabhängig.

2) M ist das Molekulargewicht.

und Zeit nicht einfach mit l und t' proportional setzen, sondern hat den Zusammenhang der beiden Arten von Einheiten erst zu ermitteln. Die gleiche Betrachtung wie für die Funktion f_1 gilt für jede reduzierte thermodynamische Funktion[1]), so auch für die reduzierten Werte von φ_0/N und $k\vartheta_0$; nur fallen hier, da es sich beim kritischen Punkte um ein im Sinne der physikalisch-chemischen Gibbsschen Phasenregel invariantes System handelt, die beiden ersten in (1) auftretenden Argumente fort, und es wird (g_1, g_2, g_3, g_4 sind Zeichen für ihrer Form nach zunächst unbestimmt bleibende Funktionen):

$$\frac{\varphi_0/N}{l^3} = g_1\left[\frac{h}{\left(\frac{m_0 l^2}{t'}\right)}\right]; \tag{6}$$

$$\frac{k\vartheta_0}{\left(\frac{m_0 l^2}{t'^2}\right)} = g_2\left[\frac{h}{\left(\frac{m_0 l^2}{t'}\right)}\right]. \tag{7}$$

Aus (6) und (7) lassen sich l und t' als Funktionen von h, m_0, φ_0/N, $k\vartheta_0$ darstellen. Die Lösungen dieser Gleichungen haben die Form:

$$l = g_3\left[\frac{h}{m_0^{1/2}\left(\frac{\varphi_0}{N}\right)^{1/3}(k\vartheta_0)^{1/6}}\right]\cdot\left(\frac{\varphi_0}{N}\right)^{1/3}. \tag{8}$$

$$t' = g_4\left[\frac{h}{m_0^{1/2}\left(\frac{\varphi_0}{N}\right)^{1/3}(k\vartheta_0)^{1/6}}\right]\cdot m_0^{1/2}\left(\frac{\varphi_0}{N}\right)^{1/3}(k\vartheta_0)^{-1/6}. \tag{9}$$

Diese Lösungen müssen sich nämlich aus einem Faktor von der Dimension einer Länge bzw. einer Zeit und einem zweiten dimensionslosen Faktor zusammensetzen. Die einzige Kombination von m_0, $\left(\frac{\varphi_0}{N}\right)$, $(k\vartheta_0)$, die die erste Bedingung erfüllt, ist

$$\left(\frac{\varphi_0}{N}\right)^{1/3} \quad \text{bzw.} \quad m_0^{1/2}\left(\frac{\varphi_0}{N}\right)^{1/3}(k\vartheta_0)^{-1/2}. \tag{10, 11}$$

Sei

$$h^{i_1} m_0^{i_2}\left(\frac{\varphi_0}{N}\right)^{i_3} \tag{12}$$

eine Kombination von h, m_0, φ_0/N, welche die erste Bedingung ebenfalls erfüllt, so können wir hierfür stets setzen

1) Vgl. unten S. 170.

$$\left[\frac{h}{m_0^{1/3}\left(\frac{\varphi_0}{N}\right)^{1/3}(k\vartheta_0)^{1/3}}\right]^{\lambda_1}\left[m_0^{\frac{\lambda_1}{2}+\lambda_2}\left(\frac{\varphi_0}{N}\right)^{\frac{\lambda_1}{3}+\lambda_3}(k\vartheta_0)^{\frac{\lambda_1}{2}}\right],$$

wo der Nenner im ersten Faktor diejenige Kombination von m_0, $\left(\frac{\varphi_0}{N}\right)$, $(k\vartheta_0)$ ist, die die Dimension von h besitzt. Dadurch geht dieser erste Faktor mit in den dimensionslosen Faktor von l bzw. t' ein. Der zweite Faktor aber als eine Funktion von m_0, $\left(\frac{\varphi_0}{N}\right)$, $(k\vartheta_0)$ muß wieder die Form (10) bzw. (11) haben. Zu dem gleichen Resultat kommen wir, wenn wir in (12) statt $(k\vartheta_0)$ die Einheiten m_0 oder $\left(\frac{\varphi_0}{N}\right)$ aussparen.

Der dimensionslose Faktor von l bzw. t' kann nur von solchen Kombinationen von h, m_0, $\left(\frac{\varphi_0}{N}\right)$, $(k\vartheta_0)$ abhängen, die selbst dimensionslos sind. Sie lassen sich sämtlich auf die Kombination

$$w = \frac{h}{m_0^{1/3}\left(\frac{\varphi_0}{N}\right)^{1/3}(k\vartheta_0)^{1/3}} \tag{13}$$

zurückführen. Sei nämlich eine solche dimensionslose Kombination $h^{\lambda_1}\cdot m_0^{\lambda_2}\cdot\left(\frac{\varphi_0}{N}\right)^{\lambda_3}\cdot(k\vartheta_0)^{\lambda_4}$, wofür wir stets schreiben können

$$\left[h\cdot m_0^{\lambda_2/\lambda_1}\left(\frac{\varphi_0}{N}\right)^{\lambda_3/\lambda_1}(k\vartheta_0)^{\lambda_4/\lambda_1}\right]^{\lambda_1}. \tag{14}$$

Nun ist aber $m_0^{-1/3}\left(\frac{\varphi_0}{N}\right)^{-1/3}(k\vartheta_0)^{-1/3}$ die einzige Kombination der drei Größen m_0, $\left(\frac{\varphi_0}{N}\right)$, $(k\vartheta_0)$, die die Dimension von h zu kompensieren vermag. (14) geht daher in w^{λ_1} über. Der dimensionslose Faktor von l bzw. t' wird also eine Funktion von w allein. Substitution von (8) und (9) in (1) gibt, wenn wir entsprechend (5) $m = m_0$ und entsprechend (4a) $k' = k$ setzen

$$\frac{(F/N)\,g_4^2(w)}{g_3^2(w)\,(k\vartheta_0)} = f_1\left[\frac{v/N}{g_3^2(w)\cdot\left(\frac{\varphi_0}{N}\right)},\ \frac{(kT)\cdot g_4^2(w)}{g_3^2(w)\cdot(k\vartheta_0)},\ \frac{w\cdot g_4(w)}{g_3^2(w)}\right].$$

Da g_3 und g_4 willkürliche Funktionen von w sind, so läßt sich dies auch einfacher schreiben:

$$(15)\quad \frac{F/N}{k\vartheta_0} = f\left[\left(\frac{v/N}{\varphi_0/N}\right), \left(\frac{T}{\vartheta_0}\right), \frac{h}{m_0^{1/3}\left(\frac{\varphi_0}{N}\right)^{1/3}(k\vartheta_0)^{1/2}}\right] = f(\varphi, \vartheta, w),$$

wobei $\frac{v}{\varphi_0} = \varphi$ und $\frac{T}{\vartheta_0} = \vartheta$ die reduzierten Volumina bzw. Temperaturen bezeichnen.

w ist seiner Definition nach der Wert des Planckschen Wirkungsquantums, ausgedrückt in dem spezifischen Maßsystem der Substanz oder, entsprechend der beim Theorem der übereinstimmenden Zustände üblichen Ausdrucksweise, das auf die betreffende Substanz *„reduzierte Wirkungsquantum"*.[1])

Der Inhalt von Gleichung (15) läßt sich dann folgendermaßen ausdrücken: *Die reduzierte freie Energie einer Gruppe chemisch einheitlicher Substanzen, deren thermodynamische Zustände sich bezüglich ihrer Phasenbahnen durch mechanisch ähnliche Molekülsysteme darstellen lassen, ist eine universelle Funktion des reduzierten Volumens, der reduzierten Temperatur und des auf die betreffende Substanz reduzierten Wirkungsquantums.* Ich möchte diesen Satz als das *„Quantentheorem der übereinstimmenden Zustände"* bezeichnen.

Die Forderung bezüglich ihrer Phasenbahnen mechanisch ähnlicher Molekülsysteme beschränkt das quantentheoretisch erweiterte Theorem der übereinstimmenden Zustände streng genommen wie das klassische auf Substanzen mit gleicher Molekülzahl. Allgemein wird es daher nur für solche Eigenschaften gelten können, bezüglich deren sich die mehratomigen Moleküle wie einatomige verhalten, für die sie also als starre Gebilde nach Art der einatomigen zu betrachten sind. Das Theorem umfaßt daher nicht allgemein etwa die spezifische Wärme. Aber es hat sich doch beim klassischen Theorem gezeigt, und das gilt, da jetzt auch die Substanzen mit tiefen

1) *Nicht* das „reduzierte Wirkungsquantum der betreffenden Substanz". Es handelt sich nicht etwa um ein von Substanz zu Substanz veränderliches Wirkungsquantum. Die universelle Konstanz von h, in C.G.S. gemessen, bleibt erhalten; nur die Maßzahl von h ändert sich durch das von Substanz zu Substanz veränderliche Maßsystem. Im spezifischen Maßsystem [vgl. (5)] ist die spezifische Maßeinheit einer Größe der Dimension Energie × Zeit gleich $m_0^{1/3}\left(\frac{\varphi_0}{N}\right)^{1/3}(k\vartheta_0)^{1/2}$ g cm² sec⁻¹.

kritischen Temperaturen mit einbezogen werden können, in noch höherem Maße für das Quantentheorem, daß man auch *kompliziertere Moleküle* sehr *weitgehend* als *praktisch einatomig* behandeln darf.

Da es in (15) nur auf den Quotienten

$$w = \frac{h}{m_0^{1/2}\left(\frac{\varphi_0}{N}\right)^{1/3}(k\,\vartheta_w)^{1/2}},$$

nicht aber auf seinen Zähler und Nenner einzeln ankommt, so wirkt eine Vergrößerung des Nenners ebenso, wie eine Verkleinerung des Zählers wirken würde. Für *verschwindendes h* gehen aber die *endlichen Volumelemente* des *Phasenraumes* in *Volumdifferentiale* über und damit die *Quantenmechanik* wieder in die *klassische Mechanik*.[1]) Dasselbe ist also der Fall für kleine w, wie sie durch hohes Molekulargewicht, hohes kritisches Volumen und hohe kritische Temperatur bedingt werden, drei Umstände, die im allgemeinen miteinander parallel gehen. Bei Gültigkeit der klassischen Mechanik bzw. für kleine w wird die Funktion f in (15) von w unabhängig. Das *klassische* van der Waalssche *Theorem* der übereinstimmenden Zustände erscheint so als ein *Grenzgesetz* für *kleine reduzierte Wirkungsquanten* oder *hohe Molekulargewichte, hohe kritische Volumina* und *hohe kritische Temperaturen* bzw. Siedepunkte.[2]) In der Tat ist, auch abgesehen von dem schon hervorgehobenen Einfluß der kritischen bzw. Siedetemperatur auf den Wert der thermodynamischen Quasi-Invarianten[3]), ein Einfluß des Molekulargewichts und der Anzahl Atome im Molekül bzw. des kritischen Volumens etwa bei der reduzierten Konstante der van der Waalsschen Dampfdruckgleichung beobachtet worden.[4])

---

1) Vgl. M. Planck, Theorie der Wärmestrahlung. 2. Aufl. S. 150.

2) Die Verhältnisse der klassischen Molekularmechanik treten als Grenzfall auch bei relativ großen w für extrem hohe reduzierte Volumina und Temperaturen auf, so in der unter diesen Verhältnissen auch für He und H_2 geltenden Zustandsgleichung der idealen Gase.

3) Vgl. S. 180, Fußnote 5.

4) W. Nernst, Theoretische Chemie. 7. Aufl. S. 235; auch A. Einstein (Ann. d. Phys. 34. S. 169. 1911) stellt allgemein fest, daß Stoffe mit sehr kleinen Molekülen vom Gesetz der übereinstimmenden Zustände erheblich abweichen.

Die Tab. I (S. 174 bzw. 176) enthält in der fünften Kolumne die w-Werte[1]) für eine Reihe von Substanzen[2]) von He ($\vartheta_0 = 5{,}20°$ K.) bis zu Jodbenzol ($\vartheta_0 = 721°$ K.). Sie gehen von $w = 2{,}04$ bei He bis zu 0,0131 bei $SnCl_4$ herunter. Das reduzierte Wirkungsquantum erweist sich in der Tat als eine Zahl von der Größenordnung 1 für die Substanzen mit niedriger kritischer Temperatur, bei denen Abweichungen vom klassischen Theorem der übereinstimmenden Zustände beobachtet werden, während sein Wert für die hochsiedenden Substanzen, die dem klassischen Theorem der übereinstimmenden Zustände folgen, wie es sein soll, durch eine sehr kleine Zahl gegeben ist. Unser auf Eigenschaften der Moleküle begründetes, *spezifisches Maßsystem*, das dem *molekularen* Charakter der Größe h Rechnung trägt, erscheint somit auch bezüglich der *Größenordnung zweckmäßig* gewählt.

Man kann sich den Einfluß der Absolutwerte von w auf die Gültigkeit des klassischen Theorems der übereinstimmenden Zustände bzw. des Prinzips der mechanischen Ähnlichkeit durch eine *Analogie* mit dem photomechanischen Verfahren der Autotypie verdeutlichen. Bei dieser schaltet man in der photographischen Kamera vor die lichtempfindliche Schicht eine sogenannte *Rasterplatte*, d. h. eine Glasplatte, die von zwei zueinander senkrechten Systemen äquidistanter, dunkler, gerader Linien durchsetzt ist, die sie in Elementarquadrate von endlicher Größe zerlegen. Man erhält dann statt eines Halbtonbildes mit kontinuierlichem Übergang der Lichter und Schatten ein Negativ, das, wie es für den Illustrationsdruck erforderlich ist, aus unvermittelt nebeneinandergesetzten, einheitlich hellen oder dunklen Flächen von der Größenordnung der unter sich gleichen Elementarquadrate der Rasterplatte zusammengesetzt ist. Macht man nun mit dem gleichen Raster, d. h. mit unveränderter Größe seiner Elementarquadrate, Aufnahmen des gleichen Objektes, z. B. einer Gruppe untereinander gleich großer schwarzer Kreisflächen auf weißem

1) Bezüglich der für die Berechnung benutzten numerischen Daten vgl. unten S. 173.

2) Die Numerierung der Substanzen unterscheidet sich etwas von derjenigen in der vorläufigen Mitteilung des Verfassers (Phys. Zeitschr. 22. S. 16. 1921), da hier CH_3Cl (Nr. 12) neu eingefügt ist.

Grunde, in verschiedener Größe, so werden die erhaltenen Bilder einander merklich ähnlich sein, solange das Elementarquadrat des Rasters klein gegen die Flächenabmessungen, im speziellen Falle also die schwarzen Kreisflächen des Bildes ist. Die Ähnlichkeit hört aber auf, und die *Zusammensetzung* des Bildes aus *diskontinuierlichen Elementen* macht sich deutlich bemerkbar, sobald die Flächenabmessungen des Negativs von der gleichen Größenordnung werden wie die *Elementarquadrate* des Rasters. Die Flächenabmessungen der Figur stehen somit in einem ähnlichen Verhältnis zu den endlichen Flächenelementen des Rasters wie die Größen $\left[m_0^{1/2}\left(\frac{\varphi_0}{N}\right)^{1/2}(k\vartheta_0)^{1/2}\right]^n$ zu den Volumelementen h^n des Phasenraumes eines Systems mit n Freiheitsgraden.

Die zu (15) führenden Betrachtungen können auch auf jede andere Zustandsgröße G angewandt werden, so daß für eine solche, wenn ihre Dimension durch p_0, q_0, r_0, s_0 charakterisiert ist, allgemein gilt:

$$\frac{G}{m_0^{p_0}\left(\frac{\varphi_0}{N}\right)^{q_0}(k\vartheta_0)^{r_0}(\vartheta_0)^{s_0}} = g(\varphi, \vartheta, w) \tag{16}$$

bzw.

$$G = g(\varphi, \vartheta, w) \cdot m_0^{p_0}\left(\frac{\varphi_0}{N}\right)^{q_0}(k\vartheta_0)^{r_0}(\vartheta_0)^{s_0}; \tag{17}$$

d. h. sie ist das Produkt einer universellen Funktion von φ, ϑ, w mit einem Ausdruck, der aus m_0, $\left(\frac{\varphi_0}{N}\right)$, $(k\vartheta_0)$, ϑ_0 entsprechend ihrer Dimension zusammengesetzt ist. Für eine von Volumen und Temperatur unabhängige Eigenschwingungszahl ν einer Substanz gilt z. B. nach (17)

$$\nu = g(w) \cdot m_0^{-1/2}\left(\frac{\varphi_0}{N}\right)^{-1/2}(k\vartheta_0)^{1/2},$$

also für den Quotienten der nach der Quantentheorie charakteristischen Temperatur $\Theta' = \frac{h\nu}{k}$ durch die kritische

$$\frac{\Theta'}{\vartheta_0} = \frac{h}{k}\, g(w) \cdot m_0^{1/2}\left(\frac{\varphi_0}{N}\right)^{-1/2}(k\vartheta_0)^{-1/2} = w \cdot g(w).$$

Der *Quotient* der im Sinne der *Quantentheorie charakteristischen Temperatur* und der *kritischen* ist somit nicht konstant, wie es

doch das klassische Theorem der übereinstimmenden Zustände verlangen würde, sondern vielmehr eine *Funktion* des *reduzierten Wirkungsquantums*. Auch hier zeigt sich wie in dem Auftreten von w in dem Ausdruck der reduzierten freien Energie (15) die prinzipielle Unvereinbarkeit der Quantentheorie mit dem klassischen Theorem der übereinstimmenden Zustände, wenn man es auf beliebige Molekulargewichte und kritische Daten ausdehnen will.

Aus (15) erhält man die *Zustandsgleichung* des *Quantentheorems*, wobei p der Druck, Π_0 der kritische Druck, $\frac{p}{\Pi_0} = \Pi$ der reduzierte Druck und $\varkappa = \frac{R\vartheta_0}{\Pi_0 \varphi_0}$ der kritische Koeffizient ist, in den Formen:

$$\frac{p}{\left(k\vartheta_0 \Big/ \frac{\varphi_0}{N}\right)} = -\left[\frac{\partial\left(\frac{F/N}{k\vartheta_0}\right)}{\partial\left(\frac{v/N}{\varphi_0/N}\right)}\right]_{T/\vartheta_0}, \tag{18}$$

$$\Pi = -\varkappa\left(\frac{\partial f}{\partial \varphi}\right)_\vartheta \tag{19}$$

bzw.

$$\Pi = -\varkappa\left(\frac{\partial u}{\partial \varphi}\right)_\vartheta + \varkappa\vartheta\left(\frac{\partial s}{\partial \varphi}\right)_\vartheta \tag{20}$$

bei Berücksichtigung[1]), daß $F = U - T \cdot S$ bzw. $f = u - \vartheta \cdot s$, wenn wir die reduzierte Energie pro Molekül $u = \frac{U/N}{k\vartheta_0}$ und die reduzierte Entropie pro Molekül $s = \frac{S/N}{k}$ einführen. Für die Einheit des Druckes als einer Größe von der Dimension Energie : Volumen haben wir $\frac{k\vartheta_0}{\varphi_0/N} = \Pi_0 \cdot \varkappa$ und nicht Π_0 zu setzen, wie dies denn auch in (18) geschehen ist. Der auf unsere spezifischen Einheiten reduzierte Druck ist hier $\Pi/\varkappa$, nicht Π. Wir wollen trotzdem, dem üblichen Gebrauche entsprechend, Π als Abkürzung für p/Π_0 beibehalten und mit dem Ausdruck reduzierter Druck, soweit nichts Besonderes bemerkt ist, dieses Π bezeichnen.

Im kritischen Zustand, wo $\Pi = \varphi = \vartheta = 1$, und daher auch allgemein wird der kritische Koeffizient $\varkappa$ nach (19)

---

1) M. Planck, Thermodynamik, 5. Aufl. S. 122. 1917.

eine universelle Funktion von w allein, und die Zustandsgleichung (19) läßt sich auch schreiben (Φ mit oder ohne Index bezeichne irgend eine universelle Funktion):

$$\Phi(\varphi, \vartheta, \Pi, w) = 0. \tag{21}$$

Das *reduzierte Wirkungsquantum* stellt sich als der vielfach gesuchte[1]) *individuelle Parameter* der *universellen reduzierten Zustandsgleichung* dar.

Die *reduzierte Entropie* pro Molekül wird nach (15)

$$\frac{S/N}{k} = -\left[\frac{\partial\left(\frac{F/N}{k\,\vartheta_0}\right)}{\partial(T/\vartheta_0)}\right]_{\left(\frac{v/N}{\varphi_0/N}\right)}$$

bzw.

$$s = -\left(\frac{\partial f}{\partial \vartheta}\right)_{\varphi}. \tag{22}$$

Die *reduzierte innere Energie* pro Molekül wird:

$$u = f + \vartheta s = f - \vartheta\left(\frac{\partial f}{\partial \vartheta}\right)_{\varphi}. \tag{23}$$

Die Einführung von φ_0/N und ϑ_0 als spezifischer Einheiten hat nach der Definition der kritischen Temperatur zwei Beschränkungen in der Allgemeinheit der Funktion f zur Folge. Im kritischen Punkte ist nämlich[2]) unabhängig von der speziellen Form der Zustandsgleichung

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{\substack{T=\vartheta_0\\(v=\varphi_0)}} = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{\substack{T=\vartheta_0\\(v=\varphi_0)}} = 0$$

bzw.

$$\left(\frac{\partial \Pi}{\partial \varphi}\right)_{\substack{\vartheta=1\\(\varphi=1)}} = \left(\frac{\partial^2 \Pi}{\partial \varphi^2}\right)_{\substack{\vartheta=1\\(\varphi=1)}} = 0 \tag{24}$$

oder nach Einführung von f:

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial \varphi^2}\right)_{\substack{\vartheta=1\\(\varphi=1)}} = \left(\frac{\partial^3 f}{\partial \varphi^3}\right)_{\substack{\vartheta=1\\(\varphi=1)}} = 0. \tag{25}$$

Die aus dem Quantentheorem der übereinstimmenden Zustände (Gleichung 15) abgeleitete Gleichung (19) bzw. (21), die Gleichung (22) und die Gleichung (23) repräsentieren die *drei Hauptgebiete* der *Thermodynamik*, nämlich die Lehre von

1) W. Nernst, Theoretische Chemie, 7. Aufl. S. 241. 1913.

2) Vgl. etwa J. P. Kuenen, Die Zustandsgleichung (Die Wissenschaft, Heft 20. Braunschweig 1907). S. 58.

der Zustandsgleichung, von der Entropie mit ihren Beziehungen zur chemischen Gleichgewichtslehre sowie die Lehre von der inneren Energie (Verdampfungswärme, spezifische Wärme).

Zur Prüfung können irgend welche, auch empirische Gesetzmäßigkeiten verwandt werden, da es zunächst nur darauf ankommt, zu zeigen, daß die *reduzierten thermodynamischen Funktionen universelle Funktionen von* ϑ, φ *und* w sind. Das eigentliche Ziel wird dabei sein schrittweise zu der vollständigen *expliziten Form* der universellen Funktion f des *Quantentheorems* der übereinstimmenden Zustände (Gleichung(15)) aufzusteigen, so wie man in der Thermodynamik des Vakuums (der Wärmestrahlung) von den speziellen Formen des Wienschen Energieverteilungsgesetzes und des Rayleigh-Jeansschen Strahlungsgesetzes zu der vollständigen Form des Planckschen Strahlungsgesetzes gelangt ist.

Es ist sehr bemerkenswert, daß das Quantentheorem der übereinstimmenden Zustände im Gegensatz zum klassischen nicht nur die Zustandsgleichung (den *Druck*), den negativen partiellen *Differentialquotienten* der *freien Energie nach* dem *Volumen*, sonderu auch die *Entropie*, den negativen partiellen Differentialquotienten der freien Energie *nach* der *Temperatur*, umfaßt.[1]) Dies rührt daher, daß es sich auf die charakteristische thermodynamische Funktion der freien Energie selbst, nicht nur auf ihren Volumkoeffizienten wie das klassische Theorem bezieht.

Prüfung des Quantentheorems an den Zustandsgleichungen der Sättigung.

Die Prüfung des hier entwickelten, in Gleichung (15) enthaltenen Quantentheorems der übereinstimmenden Zustände möge zunächst für die Zustandsgleichungen der Sättigung durchgeführt werden.

In der Tab. I sind, nach abnehmenden w-Werten geordnet, die 42 Substanzen zusammengestellt, für die einerseits die zur Bestimmung des reduzierten Wirkungsquantums erforderlichen[2]) Daten (ϑ_0, φ_0, M) vorliegen, andererseits

1) Vgl. S. 190, Fußnote 4.

2) Für die universellen molekularen Konstanten sind die folgenden Werte benutzt: $h = 6{,}52 \cdot 10^{-27}$ erg. sec (E. Wagner, Ann. d. Phys. 57. S. 467. 1918); $k = 1{,}372 \cdot 10^{-16}$ erg/grad (L. Flamm, Physik. Zeitschr. 18. S. 520 und 521. 1917); $N = 6{,}062 \cdot 10^{23}$ (R. A. Millikan, Physik. Zeitschr. 14. S. 810. 1913).

Tabelle Ia.

Reduzierte Wirkungsquanten und Quasiinvarianten. [1a])

	ϑ_0 gr K.	$\varphi_0 \frac{\text{ccm}}{\text{Mol}}$	Π_0 Atmosphären	M	w	$\frac{1}{w}$	$q_{\text{gef.}}$	$q_{\text{ber.}}$	$\gamma_{\text{gef.}}$	$\gamma_{\text{ber.}}$	$\varkappa_{\text{gef.}}$	$\varkappa_{\text{ber.}}$
1. He	5,20 [1])	61,4 [2])	2,26 [3])	3,99	2,01	0,490	3,0—4,5	4,22	0,255 [4])	0,255	3,10	3,10
2. H_2	33,18 [5])	65,0 [6])	12,80 [7])	2,016	1,12	0,892	4,22	4,22	0,426 [8])	0,312	3,27	3,11
3. CH_4	190,15 [9])	98,8 [10])	45,60 [11])	16,03	0,144	6,94	—	—	—	—	3,465	3,554
4. N_2	125,96 [12])	90,1 [13])	33,49 [14])	28,02	0,138	7,25	5,65 (5,44)	5,37	0,793 [15])	0,840	3,42	3,56
5. CO	134,3 [16])	90,0 [17])	34,60 [18])	28,00	0,133	7,52	5,39	5,42	—	—	3,538	3,569
6. O_2	154,25 [19])	74,4 [20])	49,71 [21])	32,00	0,124	8,06	5,53	5,51	0,813 [22])	0,856	3,42	3,58
7. A	150,56 [23])	75,1 [24])	48,0 [25])	39,88	0,112	8,92	5,57—5,95	5,64	0,744 [26])	0,869	3,424	3,603
8. C_2H_4	283,1	133 [27])	51,0	28,03	0,0805	12,4	6,34	6,03	1,060 [28])	0,906	3,41	3,66
9. C_2H_6	305,05 [29])	145 [29])	48,4 [29])	30,05	0,0728	13,7	6,00	6,13	—	—	3,555	3,669
10. N_2O	311,8	97,0	77,5	44,02	0,0681	14,7	—	—	0,828 [28])	0,921	3,401	3,678
11. CO_2	304,1	98,1	73,00	44,00	0,0645	15,5	6,64	6,25	0,858 [28])	0,925	3,486	3,684
12. CH_3Cl	416,0	136	—	50,48	0,0491	20,4	—	—	—	—	—	—
13. SO_2	430,15 [30])	123 [30])	77,95 [30])	64,07	0,0444	22,5	—	—	1,053 [28])	0,950	3,676	3,721
14. Xe	289,6 [31])	113 [31])	58,2 [31])	130,2	0,0390	25,6	5,40	6,66	0,766 [32])	0,957	3,605	3,731
15. Methylformiat	487,0	172	59,25	60,03	0,0385	26,0	6,91	6 67	0,997 [33])	0,958	3,921	3,732
16. Methylacetat	506,7	228	46,33	74,05	0,0311	32,2	6,93	6,79	1,049 [33])	0,967	3,943	3,747
17. Äthylformiat	508,3	229	46,76	74,05	0,0310	32,3	6,85	6,79	1,021 [28])	0,967	3,895	3,747
18. Äthyläther	466,8	282	35,61	74,08	0,0301	33,2	6,94	6,81	0,960 [28])	0,968	3,814	3,749
19. i-Pentan	460,8	308	32,92	72,10	0,0298	33,6	—	—	0,892 [34])	0,969	3,734	3,749
20. n-Pentan	470,2	310	33,04	72,10	0,0294	34,0	—	—	0,931 [35])	0,969	3,762	3,750
21. Benzol	561,5	256	47,89	78,05	0,0275	36,4	6,66	6,85	0,909 [28])	0,972	3,755	3,754

1a) Vgl. S. 180, Fußnote 5.

Literaturnachweise zu Tabelle Ia.

1) H. Kamerlingh Onnes, Kon. Akad. van Wetensch. te Amsterd.; Verslag van de Gewone Vergadringen de Wisen naturkundige Afdeeling (Akad. Amst.) **24.** S. 382. 1915. 2) H. Kamerlingh Onnes, Akad. Amst. **19.** S. 1197. 1911. 3) H. Kamerlingh Onnes, Akad. Amst. **20.** S. 797. 1911. 4) H. Kamerlingh Onnes, Akad. Amst. **19.** S. 1197. 1911. 5) H. Kamerlingh Onnes, Akad. Amst. **26.** S. 124. 1917. 6) H. Kamerlingh Onnes, Akad. Amst. **26.** S. 129. 1917. 7) H. Kamerlingh Onnes, Akad. Amst. **26.** S. 124. 1917. 8) H. Kamerlingh Onnes u. C. A. Crommelin, Akad. Amst. **26.** S. 129. 1917; die Werte von γ für H_2, N_2, O_2, A, Xe sind aus dem direkt bestimmten, unreduzierten Koeffizienten b'' der geraden Mittellinie: $^1/_2(d_{Fl.} + d_{D.}) = a'' - b'' t_{C.}$ ($d_{Fl.}$, $d_{D.}$, d_k Flüssigkeits-, Dampf- und kritische Dichte, a'' und b'' Konstanten, $t_{C.}$ Celsiustemperatur) nach der Formel: $\gamma = \frac{b'' \vartheta_0}{d_k}$ berechnet (vgl. E. Mathias u. H. Kamerlingh Onnes, Akad. Amst. **19.** S. 1056. 1911). E. Mathias, C. A. Crommelin u. H. Kamerlingh Onnes geben in einer neuen Arbeit (Compt. rend. **172.** S. 262. 1921) bei H_2 ein wenig abgeänderte Werte für a'' und b'', aus denen sich $\gamma_{ber.} = 0{,}420$ statt wie oben 0,426 berechnen würde. 9) E. Cardoso, Atti R. Accademia dei Lincei [5] **24** I. S. 1057. 1915. 10) E. Cardoso, ebenda S. 1134. 11) E. Cardoso, ebenda S. 1057. 12) H. Kamerlingh Onnes, C. Dorsman u. G. Holst, Akad. Amst. **23.** S. 985. 1915. 13) a. a. O. S. 991. 14) a. a. O. S. 985. 15) E. Mathias, H. Kamerlingh Onnes u. C. A. Crommelin, Akad. Amst. **23.** S. 989. 1914. 16) E. Cardoso, Atti R. Acc. dei Lincei [5] **24** I. S. 1057. 1915. 17) a. a. O. S. 1134. 18) a. a. O. S. 1057. 19) H. Kamerlingh Onnes, C. Dorsman u. G. Holst, a. a. O. S. 985. 20) H. Kamerlingh Onnes u. E. Mathias, Akad. Amst. **19.** S. 1056. 1911. 21) H. Kamerlingh Onnes, C. Dorsman u. G. Holst, a. a. O. S. 985. 22) E. Mathias u. H. Kamerlingh Onnes, Akad. Amst. **19.** S. 1056. 1911. 23) C. A. Crommelin, Akad. Amst. **18.** S. 985. 1910. 24) H. Kamerlingh Onnes u. B. Beckman, Akad. Amst. **21.** S. 895. 1912. 25) C. A. Crommelin, a. a. O. 26) E. Mathias, Kamerlingh Onnes u. C. A. Crommelin, Akad. Amst. **21.** S. 893. 1912. 27) L. Cailletet u. E. Mathias, Compt. rend. **102.** S. 1207. 1886. 28) E. Mathias, Journ. de Physique (4) **4.** S. 80. 1905. 29) J. P. Kuenen u. W. G. Robson, Philosophical Magazine (6) **3.** S. 628. 1902. 30) E. Cardoso, Archives des Sciences physiques et naturelles (4) **32.** S. 249. 1911. 31) H. S. Patterson, R. S. Cripps u. R. Whytlaw-Gray, Proc. Roy. Soc. London **86** A. S. 588. 1912. 32) H. S. Patterson, R. S. Cripps u. R. Whytlaw-Gray, a. a. O. 33) S. Young u. G. L. Thomas, Journal of the Chemical Soc. **63.** S. 1255. 1893. 34) S. Young, Philosophical Magazine (5) **50.** S. 293. 1900. 35) E. H. Amagat, Compt. rend. **156.** S. 273. 1913.

Tabelle Ib.

Reduzierte Wirkungsquanten und Quasiinvarianten.

	ϑ_0 gr K.	$\varphi_0 \frac{\text{ccm}}{\text{Mol}}$	Π_0 Atmosphären	M	w	$\frac{1}{w}$	$q_{\text{ber.}}$	$q_{\text{ber.}}$	$\gamma_{\text{ber.}}$	$\gamma_{\text{ber.}}$	$\varkappa_{\text{ber.}}$	$\varkappa_{\text{ber.}}$
22. Äthylidenchlorid	523,0	236	50,0	98,95	0,0261	38,3	—	—	—	—	3,636	3,756
23. Äthylacetat	523,1	286	38,00	88,06	0,0260	38,5	7,51	6,88	1,061 [1])	0,974	3,885	3,757
24. Methylpropionat	530,4	282	39,5	88,06	0,0259	38,6	7,21	6,89	1,055 [1])	0,974	3,908	3,757
25. Propylformiat	537,85	285	40,08	88,06	0,0256	39,1	7,00	6,89	1,025 [1])	0,974	3,869	3,757
26. Äthylenchlorid	561,4	236	53,0	98,95	0,0252	39,7	—	—	—	—	3,682	3,758
27. Hexamethylen	553	307	39,82	84,10	0,0252	39,7	—	—	0,882 [2])	0,975	3,798	3,758
28. Di-i-Propyl	500,35	357	30,74	86,11	0,0248	40,3	—	—	0,884 [2])	0,975	3,741	3,759
29. n Hexan	507,8	367	29,62	86,11	0,0244	41,0	—	—	0,967 [2])	0,976	3,830	3,760
30. Fluorbenzol	559,55	271	44,62	96,04	0,0244	41,0	6,90	6,90	0,918 [2])	0,976	3,797	3,760
31. Methylisobutyrat	540,55	339	33,87	102,08	0,0223	44,8	7,26	6,95	1,045 [1])	0,978	3,865	3,764
32. Äthylpropionat	545,9	344	33,18	102,08	0,0221	45,2	7,42	6,95	1,090 [1])	0,979	3,922	3,764
33. Propylacetat	549,2	345	33,19	102,08	0,0221	45,2	7,42	6,95	1,088 [1])	0,979	3,934	3,764
34. Methylbutyrat	554,3	340	34,28	102,08	0,0221	45,2	7,49	6,95	1,074 [1])	0,979	3,903	3,764
35. n-Heptan	539,85	428	26,88	100,13	0,0209	47,8	—	—	1,014 [2])	0,980	3,854 [4])	3,766
36. Chlorbenzol	632,2	308	44,64	112,50	0,0204	49,0	6,80	6,98	0,958 [3])	0,981	3,776	3,767
37. Tetrachlorkohlenstoff	556,15	276	44,98	153,84	0,0193	51,8	6,47	7,01	0,918 [2])	0,982	3,677	3,770
38. Di-i-Butyl	549,8	482	24,55	114,14	0,0187	53,5	—	—	1,036 [2])	0,983	3,810	3,771
39. n Oktan	569,2	491	24,65	114,14	0,0182	54,9	—	—	1,075 [2])	0,984	3,864	3,772
40. Brombenzol	670,0	323	44,64	156,96	0,0164	61.0	—	—	0,965 [3])	0,986	3,813	3,776
41. Jodbenzol	721	351 [5])	44 64	203,96	0,0135	74,1	6,94	7,11	0,962 [2])	0,990	3,778	3,781
42. Zinntetrachlorid	591,7	352	36,95	260,84	0,0131	76,3	—	—	0,995 [3])	0,990	3,755	3,782

1) S. Young u. G. L. Thomas, Journal of the Chemical Soc. **63**. S. 1255. 1893.
2) E. Mathias, Journal de Physique (4) **4**. S. 80. 1905.
3) E. H. Amagat, Compt. rend. **156**. S. 278. 1913.
4) In Landolt-Börnsteins Physikalisch-Chemischen Tabellen (4. Aufl. 1912) S. 443 ist aus den dort und hier angegebenen kritischen Daten von Young irrtümlich $\varkappa = 3{,}945$ ermittelt. J. P. Kuenen (Die Zustandsgleichung; Braunschweig 1907. S. 61) gibt als experimentellen Wert für Heptan $\varkappa = 3{,}86$.
5) S. Young, Dublin Proceedings **12**. S. 426. 1910.

thermodynamische Funktionen ihrem Zahlenwerte nach bekannt sind[1]), die eine Prüfung des Quantentheorems der übereinstimmenden Zustände gestatten. Die M sind gemäß der Internationalen Atomgewichtstabelle für 1911 berechnet.[2]) Die Werte für ϑ_0, φ_0 sind, soweit nichts anderes bemerkt, der 4. Aufl. (Berlin 1912) von Landolt-Börnsteins Physikalisch-chemischen Tabellen, S. 439 ff. entnommen. Weggelassen sind alle Substanzen, bei denen Assoziation die Anwendung des Theorems von vornherein ausschließt. Das normale Molekulargewicht ist entweder durch den nahe bei 2,12 liegenden[3]) Wert des Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie oder, soweit dieser nicht bestimmt ist, durch den normalen, nicht weit von 3,7 liegenden[4]) Wert des kritischen Koeffizienten gewährleistet. Der Temperaturkoeffizient der Oberflächenenergie ist normal für[5]): Methylformiat, Methylacetat, Äthyläther, Äthylformiat, Benzol, Äthylacetat, Methylpropionat, Propylformiat, n-Hexan, Methylisobutyrat, Äthylpropionat, Propylacetat, Methylbutyrat, Chlorbenzol, Tetrachlorkohlenstoff, n-Oktan sowie für N_2O[6]), CO_2[7]), SO_2[8]) Der kritische Koeffizient ist normal[9]) für: Methylchlorid, i-Pentan, n-Pentan, Äthylidenchlorid, Äthylenchlorid, Hexamethylen, Di-i-Propyl, Fluorbenzol, n Heptan[10]), Di i-Butyl,

---

1) Es sind dabei auch die unten (S. 203) erwähnten thermodynamischen Funktionen, wie der Temperaturkoeffizient der inneren Reibung nach Reinganum, berücksichtigt, die in dieser Mitteilung noch nicht eingehend behandelt werden.

2) Vgl. Landolt-Börnstein, a. a. O. S. 1.

3) Vgl. W. Nernst, Theoretische Chemie (7. Aufl.) S. 296.

4) Vgl. J. P. Kuenen, a. a. O. S. 61.

5) Vgl. Landolt-Börnstein, a. a. O. S. 117 ff.

6) L. Grumnach, Physik. Zeitschr. 5. S 679. 1904.

7) J. P. Kuenen, Die Eigenschaften der Gase (Band III des Handbuchs der allgemeinen Chemie, Leipzig 1919) S. 426.

8) L Grumnach, Physik. Zeitschr. 1. S. 615. 1899/1900.

9) Die in Tab. I zur Berechnung der $\varkappa$ angegebenen Werte von Π_0 entstammen, soweit in dieser nichts anderes bemerkt ist, ebenfalls den Landolt-Börnsteinschen Tabellen S. 439 ff.

10) Landolt-Börnstein gibt, wohl infolge eines Rechenfehlers, für den kritischen Koeffizienten des n-Heptans 3,945, während die von ihm angeführten Daten von S. Young 3,854 ergeben. Auch J. P. Kuenen (Zustandsgleichung 1907. S 61) berechnet $\varkappa = 3{,}86$.

Brombenzol, Jodbenzol, Zinntetrachlorid sowie für Xe.[1]) Für die tiefsiedenden Gase He, H_2, CH_4, N_2, CO, O_2, A, C_2H_4, C_2H_6 liegen abnorm niedrige Werte von $\varkappa$ vor, die, soweit in der Tab. I bei ϑ_0, φ_0, Π_0 nichts Besonderes bemerkt ist, wieder aus Landolt-Börnsteins Physikalisch-chemischen Tabellen S. 439ff. entnommen sind. Gerade um die Erklärung dieser Abweichungen durch das Quantentheorem handelt es sich hier. Die Assoziation müßte im Gegensatz dazu abnorm hohe Werte von $\varkappa$ zur Folge haben.[2]) Es könnte nun zwar der Einfluß der Assoziation durch den tiefen Siedepunkt bzw. das hohe reduzierte Wirkungsquantum überkompensiert werden. Aber die Möglichkeit, den Gang der verschiedenen thermodynamischen Funktionen als Funktionen des reduzierten Wirkungsquantums darzustellen, spricht jedenfalls gegen einen die hier in Frage stehenden Gesetzmäßigkeiten störenden Grad von Assoziation.

Berechnung von Dampfdruckgleichungen und von Siedepunkten.

Die Sättigungsgleichungen ergeben sich aus der reduzierten Zustandsgleichung (21) durch Kombination mit der reduzierten Gleichung des *Maxwellschen Kriteriums*[3]) für die Koexistenz von Flüssigkeit und Dampf, den Sättigungszustand. Das Maxwellsche Kriterium liefert

$$\int_{\varphi_{Fl.}}^{\varphi_{D.}} \Pi \, d\varphi = \Pi_{Koex.} (\varphi_{D.} - \varphi_{Fl.}), \tag{26}$$

wobei $\Pi_{Koex.} = \frac{p_{Koex.}}{\Pi_0}$ der reduzierte Dampfdruck, $\varphi_{D.}$ und $\varphi_{Fl.}$ die reduzierten Molekularvolumina von Dampf und Flüssigkeit sind. Nach Gleichung (24) besitzt die kritische Isotherme im Π-φ-Diagramm stets wie in dem bekannten speziellen, der Gleichung von van der Waals entsprechenden Diagramm im kritischen Punkte einen Wendepunkt. Die Bedeutung der kritischen Temperatur als Grenze des Existenzgebietes von Zweiphasensystemen und Einphasensystemen wird sich in diesem

1) H. S. Patterson, R. S. Cripps und R. Whytlaw-Gray, Proceedings of the Royal Society (London) 86 A. S. 583. 1912.

2) Vgl. J. P. Kuenen, Zustandsgleichung S. 61. 1907.

3) Vgl. z. B. Kamerlingh Onnes und Keesom: a. a. O. S. 668.

Diagramm so ausdrücken, daß stets vom kritischen Punkte eine Kurve, die sogenannte Sättigungskurve, ausgeht, die jede Isotherme niedrigerer Temperatur, z. B. der reduzierten Temperatur ϑ_S, in zwei verschiedenen, dem gleichen Π entsprechenden Punkten schneidet (vgl. Fig. 1).

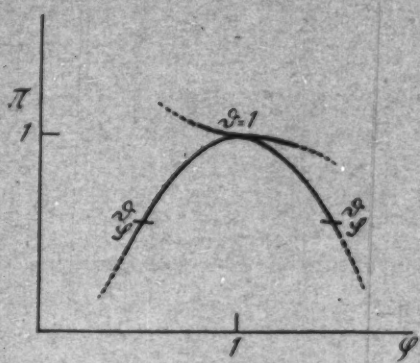


Fig. 1.

Die auf der Sättigungskurve liegenden zusammengehörigen Zustandsgrößen $\Pi_{\text{Koex.}}$, $\varphi_{\text{D.}}$, $\varphi_{\text{Fl.}}$ werden erhalten, indem man Gleichung (21) bezüglich φ auflöst, wobei man im Sättigungsgebiete eine mehrdeutige Funktion erhält, deren größter Wert $\varphi_{\text{D.}}$ und deren kleinster Wert $\varphi_{\text{Fl.}}$ darstellt. Diese beiden Ausdrücke substituiert man in (26). Indem man gleichzeitig im Integranden auf der linken Seite dieser Gleichung das veränderliche Π nach (19) ausdrückt, erhält man:

$$(27)\quad \left\{ \begin{aligned} & -\varkappa(w)\int\limits_{\varphi_{\text{Fl.}}(\Pi_{\text{Koex.}},\,\vartheta,\,w)}^{\varphi_{\text{D.}}(\Pi_{\text{Koex.}},\,\vartheta,\,w)} \left(\frac{\partial f(\varphi,\vartheta,w)}{\partial\varphi}\right)_{\vartheta} d\varphi = \Pi_{\text{Koex.}}\cdot[\varphi_{\text{D.}}(\Pi_{\text{Koex.}},\vartheta,w) \\ & -\varphi_{\text{Fl.}}(\Pi_{\text{Koex.}},\vartheta,w)]\,. \end{aligned} \right.$$

Sofern f eine wenn auch im einzelnen nicht bekannte, so doch bestimmte Funktion von φ, ϑ, w ist, kann man sich das Integral in (27) ausgeführt denken und hat dann nach Einsetzen der Grenzen eine Gleichung der Form

$$(28)\qquad \Phi(\vartheta, \Pi_{\text{Koex.}}, w) = 0\,,$$

d. h. eine Dampfdruckgleichung mit w als Parameter. Da, für $w = 0$, f unabhängig von w wird, so hat man für $w = 0$ eine Dampfdruckgleichung der Form

$$(29)\qquad \Phi(\vartheta, \Pi_{\text{Koex.}}) = 0\,.$$

Zwischen dem reduzierten Dampfdruck $\Pi_{\text{Koex.}}$ und der zugehörigen reduzierten Temperatur besteht nach van der Waals[1]) die Beziehung

1) Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes (2. Aufl. I. Teil, Leipzig 1899) S. 158.

$$\log \Pi_{\text{Koex.}} = q\left(1 - \frac{1}{\vartheta}\right). \tag{30}$$

q sollte nach dem klassischen Theorem der übereinstimmenden Zustände eine universelle Konstante, eine Invariante sein, was indes nicht der Fall ist, wenn man die tiefsiedenden Substanzen mit in Betracht zieht.[1]) Für die einzelne Substanz als solche ist q für einen größeren Bereich von ϑ zwar nicht völlig konstant[2]); aber der fast geradlinige Verlauf der Kurve, die $-\log \Pi_{\text{Koex.}}$ als Funktion von $1/\vartheta - 1$ darstellt[3]), zeigt doch, daß man wenigstens mit guter Annäherung q als eine bestimmte individuelle Konstante ansehen darf. Man hat denn auch vielfach solche q-Werte als Mittelwerte von Dampfdruckbeobachtungen über ein endliches Temperaturintervall hin bestimmt. In der Tab. I, Kolumne 7, sind die beobachteten q-Werte, bezogen auf natürliche Logarithmen in Gleichung (30), gemäß der neuesten Zusammenstellung von J. P. Kuenen[4]), nach abnehmenden Werten von w geordnet, soweit die zur Berechnung von w erforderlichen Daten für sie vorliegen und soweit sie nicht assoziiert sind.

In Fig. 2 sind die Werte von q in Funktion von $1/w$ aufgetragen. Man sieht deutlich in der Figur wie auch in der Tabelle den Anstieg mit abnehmendem w und die Annäherung an einen konstanten Grenzwert für kleine w.[5]) Wir können also setzen $q = \chi(w)$, wodurch (30) in die Form

$$\log \Pi_{\text{Koex.}} = \chi(w)\left(1 - \frac{1}{\vartheta}\right) \tag{31}$$

mit der Nebenbedingung, für $w = 0 : \log \Pi_{\text{Koex.}} = \text{const.}\left(1 - \frac{1}{\vartheta}\right)$ übergeht. Die Dampfdruckformel hat nunmehr die vom Quantentheorem geforderte Form der Gleichung (28) bzw. (29).

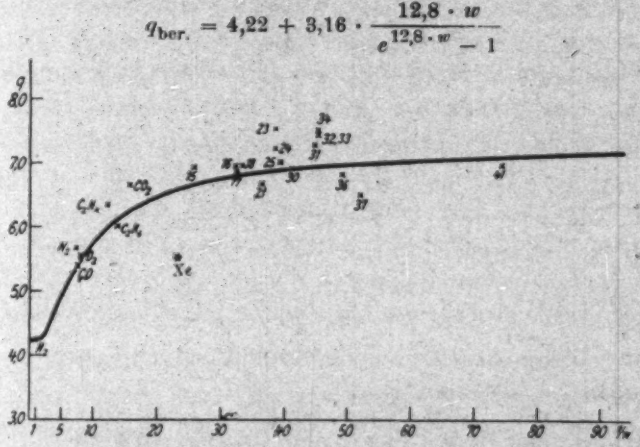
Sofern die Art des Anstieges von q mit $1/w$ an die bekannten Quantenkurven erinnert, die nach A. Einstein[6])

---

1) Vgl. W. Nernst, Theoretische Chemie (7. Aufl.). S. 236.
2) Vgl. H. Happel, Ann. d. Phys. 13. S. 343. 1904.
3) W. Nernst, a. a. O. S. 235.
4) J. P. Kuenen, Die Eigenschaften der Gase. S. 404. 1919.
5) Funktionen von derartigem Verlauf mögen als Quasiinvarianten bezeichnet werden.
6) Ann. d. Phys. 22. S. 184. 1907.

den durch die absolute Temperatur dividierten atomaren Energieinhalt fester Körper nach der Quantentheorie als Funktion von $h\nu/kT$ darstellen, liegt es nahe, q als Funktion von w in der Form anzusetzen:

$$q = \alpha + \beta \frac{\delta w}{e^{\delta w} - 1}. \tag{32}$$



Die reduzierte Konstante der Dampfdruckgleichung von van der Waals als Funktion des reziproken reduzierten Wirkungsquantums.
Die Ziffern neben den × verweisen auf die laufenden Nummern der Tab. I.

Fig. 2.

Die ausgezogene Kurve in Fig. 2 stellt q nach dieser Gleichung mit den Zahlenwerten der Konstanten $\alpha = 4{,}22$, $\beta = 3{,}16$, $\delta = 12{,}8$ dar.

Wie die unregelmäßigen Schwankungen der beobachteten Werte nach beiden Seiten der q-Kurve hin zeigen, hat neben dem reduzierten Wirkungsquantum noch ein individueller Faktor auf die Größe der thermodynamischen Quasiinvarianten q Einfluß. Es handelt sich dabei offenbar um die *mangelnde geometrische* und *mechanische Ähnlichkeit* der *Moleküle*, die auch vom *Standpunkt* der *klassischen Mechanik* aus als Grund für die Abweichungen vom Theorem der übereinstimmenden Zustände in Betracht zu ziehen ist.[1]) Die Figur zeigt, daß die

1) Vgl. Kamerlingh Onnes und Keesom, a. a. O. S. 721.

Schwankungen um die Kurve für die niedrigsiedenden Substanzen nicht größer sind als für die hochsiedenden, so daß wir berechtigt sind, sie längs der ganzen Kurve dem genannten Umstand zuzuschreiben. Berechnet man für die Kurve die Größe des Fehlers der Darstellung der Beobachtungen nach der Formel für den mittleren Beobachtungsfehler

$$i = \sqrt{\frac{\Sigma \Delta_0^2}{n - m''}} \tag{32a}$$

(Δ_0 Differenz des berechneten und beobachteten Wertes, n Anzahl der Beobachtungen, m'' Zahl der Konstanten, in unserem Falle 3), so hat man als mittleren Beobachtungsfehler für q: $i(q) = 0{,}423$. Diese Zahl stellt also das Maß für die klassisch zu begründende Abweichung von der mechanischen Ähnlichkeit dar. Die quantentheoretische Abweichung vom Ähnlichkeitsprinzip wird zahlenmäßig durch die Differenz der experimentell gefundenen q-Werte für die Substanz mit größtem und kleinstem w dargestellt und beträgt $J(q) = 3{,}19$. Der Quotient $\frac{i(q)}{J(q)} = 0{,}13$ gibt den Bruchteil der beobachteten Gesamtabweichung vom Normalwert der q an, der nach der Darstellung durch die Kurve noch verbleibt. Es werden also 87 % der Abweichung durch die Quantentheorie weggeschafft; der verbleibende Rest entspricht der klassischen Abweichung von der mechanischen Ähnlichkeit.[1]) Diese statistische Betrachtungsweise ist dem Theorem der übereinstimmenden Zustände angemessen, da dieses sich nur auf eine fingierte mittlere Substanz bezieht, um deren Eigenschaften die der einzelnen reellen Substanzen je nach ihrer besonderen Konstitution unregelmäßig ein wenig hin und her schwanken.

Unser *Quantentheorem bewährt* sich also hier in einem

---

1) Diese Abweichung hat keineswegs die Rolle des klassischen Theorems der übereinstimmenden Zustände als Grundlage für die Zustandsgleichung des fluiden Aggregatzustandes bei hochsiedenden Substanzen zu erschüttern vermocht (vgl. Kamerlingh Onnes u. Keesom, a. a. O.). Sie wird daher ebensowenig gegen das Quantentheorem der übereinstimmenden Zustände als Grundlage für die gesamte Thermodynamik des fluiden Aggregatzustandes von Substanzen mit beliebigen Siedetemperaturen (beliebigen reduzierten Wirkungsquanten) herangezogen werden können.

Falle, in dem nach W. Nernst[1]) die *prinzipielle Unhaltbarkeit* des *klassischen Theorems* der übereinstimmenden Zustände bei der graphischen Darstellung von $-\log \Pi_{\text{Koex.}}$ als annähernd lineare Funktion von $\left(\frac{1}{\vartheta}-1\right)$ in der Veränderlichkeit des Neigungswinkels der Geraden von Substanz zu Substanz besonders deutlich hervortritt. Es wird zugleich die von Nernst (a. a. O.) hervorgehobene Abhängigkeit des Neigungswinkels vom Molekulargewicht und der Anzahl Atome im Molekül verständlich, da in den Nenner von w das Molekulargewicht bzw. die Masse des einzelnen Moleküls und das mit dem Molekülvolumen bzw. der Atomzahl im allgemeinen ansteigende kritische Volumen eingeht.

Setzt man für q die oben (Gleichung 32) angegebene spezielle Funktion, so wird (31) in der Gestalt:

$$\log \Pi_{\text{Koex.}} = \left(4{,}22 + 3{,}16 \cdot \frac{12{,}8 \cdot w}{e^{12{,}8 \cdot w} - 1}\right)\left(1 - \frac{1}{\vartheta}\right) \tag{33}$$

eine universelle, explizite, reduzierte Dampfdruckformel, die wir *benutzen* können, um absolute *Siedepunkte* bei Atmosphärendruck zu *berechnen*.

Tab. II, Kolumne 1, enthält für die 42 Substanzen der Tab. I die experimentell gefundenen Werte der Siedepunkte bei Atmosphärendruck[2]) in Kelvingraden $T_{s\,\text{gef.}}$, die, soweit nichts Besonderes bemerkt, aus der vierten Auflage von Landolt-Börnsteins Physikalisch-Chemischen Tabellen entnommen sind. Der Wert für CO_2 fehlt, da CO_2-Dampf bei 760 mm Druck nicht mit flüssiger, sondern mit fester Kohlensäure im Gleichgewicht ist. Der Siedepunkt von Xe ist als zu unsicher hier nicht aufgenommen worden. Kolumne 2 gibt unter $T_{s\,\text{ber.}\,q}$ die nach (33) quantentheoretisch berechneten Siedepunkte für Atmosphärendruck, wo also $\Pi_{\text{Koex.}} = \frac{1}{\Pi_0}$ gesetzt ist.[3]) Zum Vergleich sind in Kolumne 3 der Tabelle die Werte $T_{s\,\text{ber.}\,k}$ eingetragen, wie sie sich bei Anwendung des

1) W. Nernst, Theoretische Chemie (7. Aufl. 1913). S. 235.

2) Der Index s charakterisiert bei allen Größen, zu denen er gesetzt ist, den Siedepunkt bei Atmosphärendruck.

3) Der Wert für CH_3Cl ist weggelassen, weil für diese Substanz keine gleichzeitigen Bestimmungen der drei kritischen Daten vorliegen.

Tabel

Siedepunkte

	T_s gef.	T_s ber. q	T_s ber. k	T_s gef. $-T_s$ ber. q	T_s gef. $-T_s$ ber. k	$v_{Fl.s}$ gef.	$v_{Fl.s}$
1. He	4,22° [1]	4,36°	4,65°	−0,14	−0,48	32,7 $\frac{ccm}{Mol}$ [2]	33,7
2. H_2	20,39° [4]	20,68°	24,02°	−0,29	−3,63	28,5 „ [5]	29,7
3. CH_4	110,—° [7]	110,6°	121,4°	−0,6	−11,4	38,63 „ [8]	36,9
4. N_2	77,33° [9]	76,16°	82,78°	+1,17	−5,40	34,73 „ [10]	33,8
5. CO	81,85° [12]	81,21°	87,95°	+0,64	−6,10	35,11 „ [13]	33,9
6. O_2	90,1° [14]	90,26°	97,75°	−0,16	−7,65	27,90 „ [15]	27,4
7. A	87,16° [16]	89,29°	95,71°	−2,13	−8,55	28,43 „ [17]	27,7
8. C_2H_4	170,4° [18]	171,3°	179,0°	−0,9	−8,6	49,09 „ [19]	48,9
9. C_2H_6	180,—° [20]	186,8°	193,8°	−6,8	−13,8	—	—
10. N_2O	183,2° [21]	183,2°	190,2°	0,0	−7,0	35,91 „ [22]	35,1
11. CO_2	—	—	—	—	—	—	—
12. CH_3Cl	—	—	—	—	—	—	—
13. SO_2	262,9° [23]	258,6°	262,3°	+4,3	+0,6	43,83 „	44,6
14. Xe	—	—	—	—	—	—	—
15. Methylformiat	304,8° [24]	302,1°	303,8°	+2,7	+1,0	62,78 „ [25]	63,0
16. Methylacetat	330,1° [27]	323,7°	323,0°	+6,4	+7,1	84,06 „ [28]	84,4
17. Äthylformiat	327,4°	324,6°	323,8°	+2,8	+3,6	84,48 „ [3]	84,8
18. Äthyläther	307,6°	306,2°	304,9°	+1,4	+2,7	106,4 „	105,8
19. i-Pentan	301,0° [31]	305,0°	303,2°	−4,0	−2,2	118,0 „ [31]	115,8
20. n-Pentan	309,3° [33]	310,8°	309,3°	−1,5	0,0	118,2 „ [33]	116,7
21. Benzol	353,2°	358,8°	357,0°	−5,6	−3,8	95,85 „	94,75
22. Äthylidenchlorid	332,9° [34]	333,4°	331,2°	−0,5	+1,7	89,22 „ [35]	87,21
23. Äthylacetat	350,2°	342,1°	339,6°	+8,1	+10,6	106,5 „ [36]	107,0
24. Methylpropionat	352,9° [37]	345,9°	343,1°	+7,0	+9,8	105,2 „ [38]	105,3
25. Propylformiat	354,0° [39]	350,3°	347,3°	+3,7	+6,7	105,7 „ [40]	106,4
26. Äthylenchlorid	356,5° [41]	356,4°	353,8°	+0,1	+2,7	85,50 „ [42]	87,01
27. Hexamethylen	353,9° [43]	360,5°	357,4°	−6,6	−3,5	116,9 „ [29]	114,6
28. Di-i-Propyl	331,1° [44]	334,4°	331,4°	−3,3	−0,3	137,5 „ [44]	134,9
29. n-Hexan	342,0° [45]	340,7°	337,5°	+1,3	+4,5	140,3 „ [46]	138,9
30. Fluorbenzol	358,1° [47]	360,9°	357,8°	−2,8	+0,3	101,8 „ [48]	100,6
31. Methylisobutyrat	365,3° [49]	361,7°	354,7°	+3,6	+10,6	127,0 „ [50]	128,1
32. Äthylpropionat	371,3° [51]	363,0°	358,9°	+8,3	+12,4	127,8 „ [52]	129,5
33. n-Propylacetat	373,8° [53]	365,1°	361,1°	+8,7	+12,7	128,5 „ [54]	129,9
34. Methylbutyrat	375,3° [55]	367,4°	363,2°	+7,9	+12,1	127,2 „ [56]	127,8
35. n-Heptan	371,4° [57]	366,7°	362,1°	+4,7	+9,3	163,1 „ [58]	163,8
36. Chlorbenzol	405,0°	409,3°	404,2°	−4,3	+0,8	114,6 „ [59]	114,4
37. Tetrachlorkohlenstoff	349,8°	360,5°	355,3°	−10,7	−5,5	103,9 „ [60]	102,6
38. Di-i-Butyl	382,2° [61]	377,6°	372,0°	+4,6	+10,2	185,6 „ [62]	184,3
39. n-Oktan	398,5° [63]	390,9°	385,0°	+7,6	+13,5	187,0 „ [64]	188,6
40. Brombenzol	429,7° [65]	435,5°	428,4°	−5,8	+1,3	120,5 „ [65]	120,1
41. Jodbenzol	461,5°	469,9°	461,0°	−8,4	+0,5	130,2 „ [66]	130,5
42. Zinntetrachlorid	387,1° [67]	392,6°	385,1°	−5,5	+2,0	131,7 „ [68]	132,0

Literaturnachweisung

II a.

Siedevolumina.

$v_{Fl.s}$ ber. k	$v_{Fl.s\,gef.} - v_{Fl.s\,ber.q}$	$v_{Fl.s\,gef.} - v_{Fl.s\,ber.k}$	$v_{D.s}$ gef.	$v_{D.s}$ ber. q	$v_{D.s}$ ber. k	$v_{D.s\,gef.} - v_{D.s\,ber.q}$	$v_{D.s\,gef.} - v_{D.s\,ber.k}$
30,6 $\frac{ccm}{Mol}$	− 1,0	+ 2,1	261 $\frac{ccm}{Mol}$ [3])	235 $\frac{ccm}{Mol}$	328 $\frac{ccm}{Mol}$	+ 26	− 67
26,2 „	− 1,2	+ 2,3	1530 „ [6])	1507 „	2093 „	+ 23	− 563
37,07 „	+ 1,64	+ 1,56	—	—	—	—	—
34,28 „	+ 0,91	+ 0,45	6030 „ [11])	6335 „	7307 „	− 305	− 1277
34,19 „	+ 1,15	+ 0,92	—	—	—	—	—
27,81 „	+ 0,45	+ 0,09	8000 „ [15])	7619 „	8690 „	+ 381	− 690
28,12 „	+ 0,69	+ 0,31	—	—	—	—	—
29,67 „	+ 0,11	− 0,58	—	—	—	—	—
— „	—	—	—	—	—	—	—
35,68 „	+ 0,76	+ 0,28	—	—	—	—	—
— „	—	—	—	—	—	—	—
— „	—	—	—	—	—	—	—
25,17 „	− 0,77	− 1,34	—	—	—	—	—
— „	—	—	—	—	—	—	—
33,35 „	− 0,33	− 1,12	25560 „ [20])	23260 „	23150 „	+ 2300	+ 2410
25,50 „	− 0,43	− 1,44	26210 „ [29])	24820 „	25150 „	+ 1390	+ 1060
25,33 „	− 0,36	− 1,35	—	—	—	—	—
27,0 „	+ 0,6	− 0,6	23430 „ [29])	24110 „	24280 „	− 680	− 850
24,6 „	+ 2,7	+ 3,4	23390 „ [29])	24510 „	24610 „	− 1120	− 1220
28,0 „	+ 1,5	+ 0,2	23840 „ [29])	24740 „	24830 „	− 900	− 990
25,87 „	+ 1,10	− 0,02	28380 „ [29])	28880 „	28950 „	− 500	− 570
28,20 „	+ 2,01	+ 1,02	—	—	—	—	—
28,2 „	− 0,5	− 1,7	—	—	—	—	—
26,5 „	− 0,1	− 1,3	27610 „ [29])	26710 „	26760 „	+ 900	+ 850
27,5 „	− 0,7	− 1,8	27890 „ [29])	27360 „	27300 „	+ 530	+ 590
27,99 „	− 1,51	− 2,49	—	—	—	—	—
25,9 „	+ 2,3	+ 1,0	28220 „ [29])	29310 „	29390 „	− 1090	− 1170
26,4 „	+ 2,6	+ 1,1	26040 „ [29])	26810 „	26600 „	− 770	− 560
30,5 „	+ 1,4	− 0,2	26260 „ [29])	26640 „	26420 „	− 380	− 160
31,8 „	+ 1,2	0,0	28460 „ [29])	28760 „	28780 „	− 300	− 320
29,0 „	− 1,1	− 2,0	28220 „ [29])	28190 „	27760 „	+ 30	+ 460
31,0 „	− 1,7	− 3,2	29800 „ [29])	27840 „	27690 „	+ 1960	+ 2110
31,4 „	− 1,4	− 2,9	29900 „ [29])	27920 „	27810 „	+ 1980	+ 2090
29,3 „	− 0,6	− 2,1	28780 „ [29])	28360 „	28150 „	+ 420	+ 630
34,8 „	− 0,7	− 1,7	28990 „ [29])	28500 „	28080 „	+ 490	+ 910
35,7 „	+ 0,2	− 1,1	31510 „ [29])	32890 „	32710 „	− 1380	− 1200
33,6 „	+ 1,3	+ 0,3	27480 „ [29])	29760 „	29560 „	− 2280	− 2080
26,5 „	+ 1,3	− 0,9	29180 „ [29])	29580 „	28970 „	− 400	+ 210
29,9 „	− 1,6	− 2,9	30180 „ [29])	30270 „	29610 „	− 90	+ 570
31,3 „	+ 0,4	− 0,8	32210 „ [29])	34720 „	34300 „	− 2510	− 2090
31,8 „	− 0,3	− 1,6	35610 „ [29])	37880 „	37280 „	− 2270	− 1670
33,7 „	− 0,3	− 2,0	30480 „ [29])	31880 „	31330 „	− 1400	− 850

gl. Tab. II b.

Tabelle II b.

Literaturnachweise zu Tabelle II a.

1) H. Kamerlingh Onnes, Akad. Amst **24** S. 882. 1915. 2) H. Kamerlingh Onnes, Akad. Amst. **19.** S. 1196. 1911. 3) H. Kamerlingh Onnes, a. a. O. S. 1197. 4) H. Kamerlingh Onnes, Akad. Amst. **26.** S. 492. 1917. 5) H. Kamerlingh Onnes u. C. A. Crommelin, Akad. Amst. **22.** S. 215. 1913. 6) H. Kamerlingh Onnes, C. A. Crommelin u. P. G. Cath, Akad. Amst. **26.** S. 129. 1917. 7) M. A. Hunter, Journal of physical Chemistry **10.** S. 352. 1906. 8) K. Olszewski, Ann. d. Phys. u. Chem. **31.** S. 58. 1887. 9) K. T. Fischer u. H. Alt, Ann. d. Phys. **9.** S. 1170. 1902. 10) E. Mathias u. H. Kamerlingh Onnes, Akad. Amst. **23.** S. 989. 1914. 11) a. a. O. 12) E. Ch. C. Baly u. F. G. Donnan, Journ. of the Chemical Soc. London **81.** S. 919. 1902. 13) a. a. O. S. 913. 14) G. Holst, Akad. Amst, **24.** S. 612. 1915. 15) H. Kamerlingh Onnes u. E. Mathias, Akad. Amst. **19.** S. 1056. 1911. 16) C. A. Crommelin, Akad. Amst **22.** S. 511. 1913. 17) E. Ch. C. Baly u. F. G. Donnan, a. a. O S. 914. 18) A. Ladenburg u. C. Krügel, Berichte d. Deutsch. Chemisch. Gesellsch. **32.** S. 1821. 1899. 19) a. a. O. S. 49. 20) K. Olszewski, Berichte d. Deutsch. Chemisch. Gesellsch. **27.** S. 3306. 1894. 21) W. Ramsay u. J. Shields, Journal of the Chemical Soc. London **63.** S. 833 1893. 22) L. Grunmach, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wissensch. Berlin 1904. S. 1200. 23) H. D. Gibbs, Journal of the American Chemical Soc. **27.** S. 864. 1905. 24) S. Young u. G. L. Thomas, Journal of the Chemical Soc. London **63.** S. 1196. 1893. 25) a. a. O. S. 1201. 26) a. a. O. S. 1202. 27) a. a. O. S. 1208. 28) E. Elsässer, Liebigs Ann. d. Chem. **218.** S. 313. 1883. 29) S. Young, Scientific Proceed. of the Royal Dublin Soc. (New Series) **12.** S. 414 ff. 1909–1910. 30) S. Young u. G. L. Thomas, a. a. O. S. 1206. 31) S. Young u. G. L. Thomas, a. a. O. **71.** S. 440. 1897. 32) T. E. Thorpe u. L. M. Jones, Journal of the Chemical Soc. London **63.** S. 290. 1893. 33) S. Young, a. a. O. **71.** S. 446. 1897. 34) T. E. Thorpe, Journal of the Chemical Soc. London **37.** S. 183. 1880. 35) R. Schiff, Liebigs Ann. d. Chem. **220.** S. 96. 1883. 36) E. Elsässer, a. a. O. S. 317. 37) F. Beilstein, Handb. d. organ. Chem. (3. Aufl.) Bd. I. S. 420. Hamburg u. Leipzig 1893. 38) E. Elsässer, a. a. O. S. 313. 39) F. Beilstein, a. a. O. S. 396. 40) S. Young u. G. L. Thomas, a. a. O. **63.** S. 1215. 1893. 41) T. E. Thorpe, Journal of the Chemical Soc. London **37.** S. 182. 1880. 42) R. Schiff, a. a. O. 43) S. Young u. E. C. Fortey, Journal of the Chemical Soc. London **75.** S. 873. 1899. 44) S. Young u. E. C. Fortey, a. a. O. **77.** S. 1126. 1900. 45) S. Young, Journal of the Chemical Soc. London **73.** S. 906. 1898. 46) R. Schiff, a. a. O. S. 88. 47) S. Young, Philosophical Magazine (5) **33.** S. 158 1892. 48) S. Young, Dublin Proceed. **12.** S. 423. 1910. 49) F. Beilstein, a. a. O. S. 425. 50) E. Elsässer, a. a. O. S. 333. 51) F. Beilstein, a. a. O. S. 420. 52) E. Elsässer, a. a. O. S. 318. 53) F. Beilstein, a. a. O. S. 408. 54) E. Elsässer, a. a. O. S. 321. 55) F. Beilstein, a. a. O. S. 422. 56) E. Elsässer, a. a. O. S. 314. 57) S. Young u. Francis E. Francis, Journ. of the Chemical Soc. London **73.** S. 922. 1898. 58) W. H. Perkin, ebenda **69.** S. 1172. 1896. 59) R. Schiff, a. a. O. S. 98. 60) T. E. Thorpe, Journal of the Chemical Soc. London **37.** S. 201. 1880. 61) S. Young u. E. C. Fortey, a. a. O. **77.** S. 1136. 1900. 62) a. a. O. S. 1139. 63) T. E. Thorpe, a. a. O. S. 217. 64) a. a. O. S. 218. 65) S. Feitler, Zeitschr. f. physikal. Chemie **4.** S. 70. 1889. 66) a. a. O. S. 71. 67) S. Young, Journal of the Chemical Soc. London **59.** S. 912. 1891. 68) S. Young, a. a. O. S. 933.

klassischen Theorems der übereinstimmenden Zustände mit Fluorbenzol als Normalsubstanz berechnen. Dazu wurden nach den Messungen von S. Young[1]) für Fluorbenzol die Werte von $\frac{1}{\vartheta} - 1$ im Sättigungszustande als Funktion von $-\mathrm{Log}_{10}(\Pi_{\mathrm{Koex.}})$ graphisch aufgetragen und für jede der 39 Substanzen zu dem Werte von $\Pi_{\mathrm{Koex.}} = \Pi_s = \frac{1}{\Pi_0}$ der zugehörige Wert von $\vartheta_s = \frac{T_s}{\vartheta_0}$ graphisch interpoliert. Die Kolumnen 4 und 5 der Tabelle enthalten die Differenzen $T_{s\,\mathrm{gef.}} - T_{s\,\mathrm{ber.}\,q}$ und $T_{s\,\mathrm{gef.}} - T_{s\,\mathrm{ber.}\,k}$. Wie zu erwarten, zeigt sich die *Überlegenheit* der *quantentheoretischen Berechnungsweise* vor allem bei den *tiefsiedenden Substanzen* mit großem w, d. h. für die Körper mit einem Siedepunkt unterhalb 200° K. He bis N_2O. Nimmt man als Maßstab für die Abweichung der gefundenen von den berechneten Werten die Quadratwurzel aus dem Mittelwert der Fehlerquadrate bei diesen zehn Substanzen[2]), so wird

$$\sqrt{\frac{\sum_{\mathrm{He}}^{N_2O}(T_{s\,\mathrm{gef.}} - T_{s\,\mathrm{ber.}\,q})^2}{10}} = 2{,}32,$$

dagegen

$$\sqrt{\frac{\sum_{\mathrm{He}}^{N_2O}(T_{s\,\mathrm{gef.}} - T_{s\,\mathrm{ber.}\,k})^2}{10}} = 8{,}09.$$

Dabei bedingt noch in der ersten Wurzel das Äthan, für das nur ein älterer und wohl nicht besonders zuverlässiger Wert des Siedepunktes vorliegt, den größten Teil der Abweichung. Bildet man die Quadratwurzel aus dem Mittelwert der Abweichungsquadrate unter Ausschluß von C_2H_6, so erhält man:

---

1) Scientific Proceed. of the Royal Dublin Soc. New Series Bd. XII. S. 423. 1909—1910.

2) Den Ausdruck für den mittleren Beobachtungsfehler (vgl. Gl. 32a) können wir hier nicht anwenden, weil in die graphische Beziehung nach dem klassischen Theorem keine bestimmt zu fixierende Anzahl von Konstanten eingeht und weil wir Mittelwerte für eine geringere Anzahl von Beobachtungen bilden als diejenige, der die universellen Konstanten der Formel (33) angepaßt worden sind.

$$\sqrt{\frac{\sum_{He}^{N_2O}(T_{s\,gef.} - T_{s\,ber.\,q})^2}{9}} = 0{,}92;$$

$$\sqrt{\frac{\sum_{He}^{N_2O}(T_{s\,gef.} - T_{s\,ber.\,k})^2}{9}} = 7{,}18,$$

wo dann also die mittlere Abweichung bei quantentheoretischer Berechnung nur 0,92 : 7,18 = 0,128 derjenigen der nach dem klassischen Theorem berechneten beträgt.

Die Quadratwurzeln aus den Mittelwerten der Abweichungsquadrate werden für die Reihe der hochsiedenden Substanzen CO_2 bis $SnCl_4$:

$$\sqrt{\frac{\sum_{CO_2}^{SnCl_4}(T_{s\,gef.} - T_{s\,ber.\,q})^2}{29}} = 5{,}62;$$

$$\sqrt{\frac{\sum_{CO_2}^{SnCl_4}(T_{s\,gef.} - T_{s\,ber.\,k})^2}{29}} = 6{,}88.$$

Der Anschluß der quantentheoretischen Berechnung an die Erfahrung ist hier noch deutlich besser als der nach dem klassischen Theorem. Jedoch ist der Unterschied hier weit kleiner als bei den tiefsiedenden Substanzen. Dies entspricht dem Umstande, daß für die hochsiedenden Körper mit kleinem w der Quantenansatz an der Grenze in den klassischen übergeht.

Für die gesamte Reihe der Substanzen von He bis $SnCl_4$ werden die Quadratwurzeln aus den Mittelwerten der Abweichungsquadrate:

$$\sqrt{\frac{\sum_{He}^{SnCl_4}(T_{s\,gef.} - T_{s\,ber.\,q})^2}{39}} = 4{,}99;$$

$$\sqrt{\frac{\sum_{He}^{SnCl_4}(T_{s\,gef.} - T_{s\,ber\,k})^2}{39}} = 7{,}21.$$

Durch Einführung von w in die *van der Waalssche Dampfdruckgleichung* wird der *prinzipielle Gegensatz*[1]) zwischen dieser auf das klassische Theorem der übereinstimmenden Zustände basierten Gleichung und der Nernstschen[2]), auf sein Wärmetheorem und die Quantentheorie begründeten Dampfdruckgleichung *beseitigt*.

Die Clausius-Clapeyronsche Gleichung für die äußere molekulare Verdampfungswärme λ, von der Nernst ausgeht, lautet, wenn wir das Flüssigkeitsvolumen gegenüber dem Dampfvolumen vernachlässigen können und für letzteres die idealen Gasgesetze gelten, $\frac{d \log p_{\text{Koex.}}}{d T} = \frac{\lambda}{R T^2}$, oder integriert und nach Einführung von Π und ϑ:

$$\log(\Pi_{\text{Koex.}}) = \int^{\vartheta} \left(\frac{\lambda/N}{k \vartheta_0} \right) \frac{d \vartheta}{\vartheta^2} + c_1 . \tag{34}$$

Die in dem Integranden rechts von (34) auftretende reduzierte Verdampfungswärme $\frac{\lambda/N}{k \vartheta_0}$ ist, wie man schon auf Grund der sogenannten revidierten Nernst-Trautonschen Regel[3]), die den Wert von (λ/T_s) als Funktion von T_s darstellt, vermuten wird und wie in einer folgenden Mitteilung genauer gezeigt werden soll, eine universelle Funktion von w. Damit sich $\log(\Pi_{\text{Koex.}})$ gemäß (28) als eine universelle Funktion von ϑ und w darstellen lasse, muß c_1 die Form $\chi(w)$ haben. Die Ausführung der Integration in (34) ergibt, wenn wir

$$\lambda = \lambda_0 + \tfrac{5}{2} R T - E$$

ansetzen[4]) (E = Energieinhalt des Kondensats):

$$\log \Pi_{\text{Koex.}} = - \frac{\lambda_0/N}{k \vartheta_0} \cdot \frac{1}{\vartheta} + \frac{5}{2} \log \vartheta - \int^{\vartheta} \frac{E/N}{k \vartheta_0} \cdot \frac{d \vartheta}{\vartheta^2} + c_1$$

bzw.

$$\left. \begin{aligned} \log p_{\text{Koex.}} = & - \frac{\lambda_0}{R T} + \frac{5}{2} \log T - \frac{1}{R} \int^{T} \frac{E}{T^2} \cdot d T \\ & + c_1 + \log \Pi_0 - \frac{5}{2} \log \vartheta_0 . \end{aligned} \right\} \tag{35}$$

1) Vgl. W. Nernst, Theoretische Chemie. 8. Aufl. 1921. S. 260.

2) W. Nernst, a. a. O. S. 805, Gleichung (17b) und S. 806, Gleichung (23).

3) Vgl. W. Nernst, a. a. O. S. 815.

4) W. Nernst, a. a. O. S. 795.

Die drei letzten Glieder auf der rechten Seite von (35) stellen die Nernstsche chemische Konstante dar.[1]) Da[2]) diese $\log\left[\frac{(2\pi m_0)^{3/2} k^{5/2})}{h^3}\right]$ ist, so wird:

$$(36)\quad \begin{cases} c_1 = \log\left[\frac{(2\pi m_0)^{3/2} k^{5/2}}{h^3}\right] - \log \Pi_0 + \frac{5}{2}\log \vartheta_0 \\ \qquad = \log\left[\frac{(2\pi m_0)^{3/2} k^{5/2} \vartheta_0^{3/2}\left(\frac{\varphi_0}{N}\right)}{h^3 k}\right] - \log\left[\frac{\Pi_0 \varphi_0}{N k \vartheta_0}\right] \\ \qquad = \log[(2\pi)^{3/2} \cdot \varkappa] - 3\log w. \end{cases}$$

Sofern $\varkappa$ sich als universelle Funktion von w darstellen läßt[3]), gilt dies auch von c_1. Somit wird der Nernstsche Ausdruck (34) für $\log \Pi_{\text{Koex.}}$ gerade so eine universelle Funktion von ϑ mit w als Parameter[4]), wie dies für den van der Waalsschen Ausdruck von $\log \Pi_{\text{Koex.}}$ gezeigt worden ist.

Berechnung von Dampfvolumgleichungen und von Siedevolumina.

Um die Beziehung zwischen reduzierter Temperatur und reduziertem Dampf- bzw. Flüssigkeitsvolumen abzuleiten, setzen wir wieder wie oben S. 179

$$(37)\qquad \varphi_{\text{Fl.}} = \Phi_0(\Pi_{\text{Koex.}}, \vartheta, w).$$

---

1) Vgl. W. Nernst, a. a. O. S. 795.

2) Vgl. W. Nernst, a. a. O. S. 806, Gleichung (23).

3) Vgl. unten S. 200.

4) Infolge des nahen Zusammenhanges der Nernstschen chemischen Konstanten mit der Entropiekonstanten läßt sich auch die reduzierte Entropie eines einatomigen idealen Gases als universelle Funktion von φ, ϑ und w darstellen. Es wird:

$$\frac{S/N}{k} = \log\varphi + \tfrac{3}{2}\log\vartheta - 3\log\left[\frac{w}{e^{5/2}(2\pi)^{1/2}}\right],$$

wenn man φ, ϑ, w in die Sackur-Sternsche Formel für die Entropie der einatomigen Gase einführt.

Unmittelbare Anwendung von Gleichung (19) auf den Dampf liefert:

$$\Pi_{\text{Koex.}} = -\varkappa(w)\left[\frac{\partial f(\varphi_{\text{D.}}, \vartheta, w)}{\partial \varphi}\right]_{\phi} \tag{38}$$

und Einsetzung von (38) in die rechte Seite von (37):

$$\varphi_{\text{Fl.}} = \Phi_1(\varphi_{\text{D.}}, \vartheta, w). \tag{39}$$

(19), (38) und (39) in (26) eingesetzt geben:

$$\int_{\Phi_1(\varphi_{\text{D.}}, \vartheta, w)}^{\varphi_{\text{D.}}} \left[\frac{\partial f(\varphi, \vartheta, w)}{\partial \varphi}\right]_{\phi} \cdot d\varphi = \left[\frac{\partial f(\varphi_{\text{D.}}, \vartheta, w)}{\partial \varphi}\right]_{\phi} \cdot [\varphi_{\text{D.}} - \Phi_1(\varphi_{\text{D.}}, \vartheta, w)], \tag{40}$$

d. h. eine Gleichung von der Form

$$\Phi_2(\varphi_{\text{D.}}, \vartheta, w) = 0. \tag{41}$$

Indem man die Rollen von $\varphi_{\text{D.}}$ und $\varphi_{\text{Fl.}}$ vertauscht, erhält man ebenso eine Beziehung

$$\Phi_3(\varphi_{\text{Fl.}}, \vartheta, w) = 0. \tag{42}$$

Wir brauchen zwei voneinander unabhängige Beziehungen zwischen $\varphi_{\text{Fl.}}$, $\varphi_{\text{D.}}$, ϑ und w, um gemäß (41) und (42) $\varphi_{\text{D.}}$ und $\varphi_{\text{Fl.}}$ für den Siedepunkt berechnen und mit der Erfahrung vergleichen zu können. Die erste dieser Beziehungen liefert die *Gleichung* der *geraden Mittellinie* der Flüssigkeits- und Dampfdichten von Cailletet und Mathias[1]), die in reduzierter Form lautet:

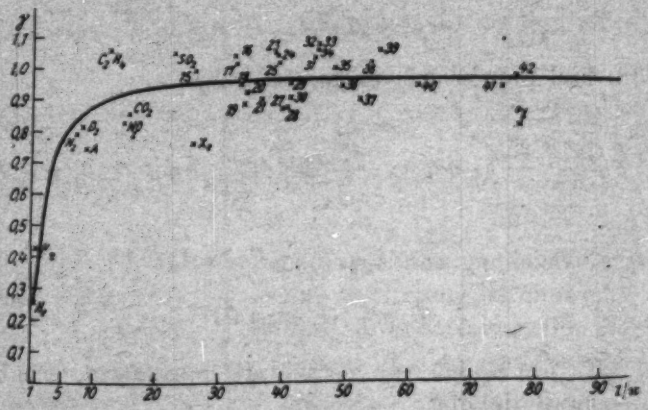
$$\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\varphi_{\text{Fl.}}} + \frac{1}{\varphi_{\text{D.}}}\right) = 1 + \gamma(1 - \vartheta). \tag{43}$$

In der Tab. I, Kolumne 9, sind die beobachteten γ-Werte der einzelnen Substanzen, nach fallenden w geordnet, zusammengestellt und in Fig. 3 in Funktion von $1/w$ graphisch aufgetragen. Beide zeigen den typischen Anstieg von γ mit $1/w$ und Annäherung an einen Grenzwert für $w = 0$. Die ausgezogene Kurve in Fig. 3 zur Darstellung von $\gamma = \chi(w)$ entspricht wieder der Form (32), wobei diesmal die Konstanten

1) Compt. rend. **102**. S. 1207. 1886.

$\alpha = 0{,}251$, $\beta = 0{,}757$, $\delta = 3{,}49$ zu setzen sind. Der mittlere Beobachtungsfehler als Maß der klassisch zu begründenden

$$\gamma_{\text{ber.}} = 0{,}251 + 0{,}757 \cdot \frac{3{,}49 \cdot w}{e^{3{,}49 \cdot w} - 1}$$



Die reduzierte Konstante des Gesetzes der geraden Mittellinie von Cailletet und Mathias als Funktion des reziproken reduzierten Wirkungsquantums.

Die Ziffern neben den × verweisen auf die laufenden Nummern der Tab. I.

Fig. 3.

Abweichung wird hier $i(\gamma) = 0{,}089$, die quantentheoretische Abweichung $J(\gamma) = 0{,}740$, somit

$$\frac{i(\gamma)}{J(\gamma)} = 0{,}12;$$

d. h. es werden durch die Quantentheorie 88 Proz. der ursprünglichen Abweichung weggeschafft.

Zur Darstellung der Abweichungen von der mechanischen Ähnlichkeit im klassischen Sinne sind in Tab. III, Kolumne 4, die gefundenen γ-Werte für eine Anzahl *homologer Reihen*, auch anorganischer, zusammengestellt. Hier zeigt sich innerhalb der einzelnen Reihen durchgängig das Anwachsen von γ mit $1/w$. Nur für Jodbenzol bleibt der Wert ein wenig, wenn auch wohl innerhalb der Fehlergrenzen, hinter dem von Brombenzol zurück.

Tabelle III.

Quasiinvarianten in homologen Reihen.

		w	$\frac{1}{w}$	$q_{ber.}$	$\gamma_{ber.}$	$z_{ber.}$
I.	He	2,04	0,490	3,0—4,5	0,255	3,10
	A	0,112	8,92	5,57—5,95	0,744	3,424
	Xe	0,0390	25,6	5,40	0,766	3,605
II.	H_2	1,12	0,892	4,22	0,426	3,27
	N_2	0,138	7,25	5,65(5,44)	0,793	3,42
	O_2	0,124	8,06	5,53	0,813	3,42
III.	CO_2	0,0645	15,5	6,64	0,858	3,486
	SO_2	0,0444	22,5	—	1,053	3,676
IV.	CH_4	0,144	6,94	—	—	3,465
	CCl_4	0,0193	51,8	6,47	0,918	3,677
	$SnCl_4$	0,0131	76,3	—	0,995	3,755
V.	CH_4	0,144	6,94	—	—	3,465
	C_2H_6	0,0728	13,7	6,00	—	3,555
	n-Pentan (C_5H_{12})	0,0294	34,0	—	0,931	3,762
	n-Hexan (C_6H_{14})	0,0244	41,0	—	0,967	3,830
	n-Heptan (C_7H_{16})	0,0209	47,8	—	1,014	3,854
	n-Oktan (C_8H_{18})	0,0182	54,9	—	1,075	3,864
VI.	Di-i-Propyl	0,0248	40,3	—	0,884	3,741
	Di-i-Butyl	0,0187	53,5	—	1,036	3,810
VII.	C_2H_6	0,0728	13,7	6,00	—	3,555
	Äthylenchlorid ($C_2H_4Cl_2$)	0,0252	39,7	—	—	3,682
VIII.	Benzol	0,0275	36,4	6,66	0,909	3,755
	Fluorbenzol	0,0244	41,0	6,90	0,918	3,797
	Chlorbenzol	0,0204	49,0	6,80	0,958	3,776
	Brombenzol	0,0164	61,0	—	0,965	3,813
	Jodbenzol	0,0135	74,1	6,94	0,962	3,778
IX.	Methylformiat	0,0385	26,0	6,91	0,997	3,921
	Äthylformiat	0,0310	32,3	6,85	1,021	3,895
	Propylformiat	0,0256	39,1	7,00	1,025	3,869
X.	Methylacetat	0,0311	32,2	6,93	1,049	3,943
	Äthylacetat	0,0260	38,5	7,51	1,061	3,885
	Propylacetat	0,0221	45,2	7,42	1,088	3,934
XI.	Methylpropionat	0,0259	38,6	7,21	1,055	3,908
	Äthylpropionat	0,0221	45,2	7,42	1,090	3,922
XII.	Methylformiat	0,0385	26,0	6,91	0,997	3,921
	Methylacetat	0,0311	32,2	6,93	1,049	3,943
	Methylpropionat	0,0259	38,6	7,21	1,055	3,908
	Methylbutyrat	0,0221	45,2	7,49	1,074	3,903
XIII.	Äthylformiat	0,0310	32,3	6,85	1,021	3,895
	Äthylacetat	0,0260	38,5	7,51	1,061	3,885
	Äthylpropionat	0,0221	45,2	7,42	1,090	3,922
XIV.	Propylformiat	0,0256	39,1	7,00	1,025	3,869
	Propylacetat	0,0221	45,2	7,42	1,088	3,934

Tabelle IV.

Quasiinvarianten bei Isomeren.

		w	$\frac{1}{w}$	$\varrho_{\text{ber.}}$	$\gamma_{\text{ber.}}$	$\varkappa_{\text{ber.}}$
C_5H_{12}	i-Pentan	0,0298	33,6	—	0,892	3,734
	n-Pentan	0,0294	34,0	—	0,931	3,762
C_6H_{14}	Di-i-Propyl	0,0248	40,3	—	0,884	3,741
	n-Hexan	0,0244	41,0	—	0,967	3,830
C_8H_{18}	Di-i Butyl	0,0187	53,5	—	1,036	3,810
	n-Oktan	0,0182	54,9	—	1,075	3,864
$C_2H_4Cl_2$	Äthylidenchlorid	0,0261	38,3	—	—	3,636
	Äthylenchlorid	0,0252	39,7	—	—	3,682
$C_3H_6O_2$	Methylacetat	0,0311	32,2	6,93	1,049	3,943
	Äthylformiat	0,0310	32,3	6,85	1,021	3,895
$C_4H_8O_2$	Methylpropionat	0,0259	38,6	7,21	1,055	3,908
	Äthylacetat	0,0260	38,5	7,51	1,061	3,885
	Propylformiat	0,0256	39,1	7,00	1,025	3,869
$C_5H_{10}O_2$	Methylbutyrat	0,0221	45,2	7,49	1,074	3,903
	Äthylpropionat	0,0221	45,2	7,42	1,090	3,922
	Propylacetat	0,0221	45,2	7,42	1,088	3,934
$C_5H_{10}O_2$	Methylisobutyrat	0,0223	44,8	7,26	1,045	3,865
	Methylbutyrat	0,0221	45,2	7,49	1,074	3,903

In Tab. IV, Kolumne 4, sind die gefundenen γ nach *Isomeren* gruppiert. Auch hier ergibt sich für nicht zu kleine w regelmäßig ein Anstieg von γ mit abnehmendem w. Bei kleinen w (bei den Estern) dürfte der Einfluß von w in manchen Fällen bereits durch konstitutive Einflüsse überkompensiert werden. Von besonderem Interesse ist es, daß für i-Pentan und n-Pentan einerseits, Methylisobutyrat und Methylbutyrat andererseits γ mit abnehmendem w ansteigt. S. Young[1]) hat nämlich bezüglich der Sättigungsgrößen bemerkt, daß sich in diesen beiden Fällen die Isoverbindungen zu denjenigen mit unverzweigter Kohlenstoffkette so verhalten wie ein niederes zu einem höheren Homologen in der Reihe der normalen Paraffine. Warum die *Verzweigung* der *Kohlenstoffkette* ebenso wirkt wie eine *Erhöhung* des *Molekulargewichtes*, bleibt bei Young unerklärt. Hier dagegen wird der Gang der Sättigungsgrößen in beiden Fällen auf denjenigen des reduzierten

1) S. Young, Reports of the British Association Bristol. S. 832. 1898.

Wirkungsquantums zurückgeführt. Das Gleiche gilt auch für die von Young nicht erwähnten Isomerenpaare: Di-i-Propyl, n-Hexan und Di-i-Butyl, n-Oktan.

Als zweite Beziehung zwischen $\varphi_{D.}$, $\varphi_{Fl.}$, ϑ und w benutzen wir die von W. Nernst[1]) angegebene Relation

$$p_{Koex.}(v_{D.} - v_{Fl.}) = RT\left(1 - \frac{p_{Koex.}}{\Pi_0}\right), \tag{44}$$

($v_{Fl.}$ und $v_{D.}$ Molvolumen der Flüssigkeit bzw. des Dampfes), und in reduzierter Form

$$\varphi_{D.} - \varphi_{Fl.} = \varkappa\,\vartheta \cdot \left(\frac{1}{\Pi_{Koex.}} - 1\right). \tag{45}$$

Tab. V enthält für eine Reihe von Substanzen, darunter die tief siedenden Gase He, H_2, N_2, O_2, A die Zahlenwerte[2]) der linken und rechten Seite von (45) bei Atmosphärendruck.

Tabelle V.

	$\varphi_{D.} - \varphi_{Fl.}$ ($p = 1$ Atmosphäre)	$\varkappa_{gef.}\,\vartheta\left(\frac{1}{\Pi_{Koex.}} - 1\right)$ ($p = 1$ Atmosphäre)
1. He	3,72	3,17
2. H_2	23,1	23,7
4. N_2	66,5	68,3
6. O_2	107,2	97,3
7. A	92,2	93,3
15. Methylformiat	148,2	143,0
18. Äthyläther	82,7	87,1
21. Benzol	110,5	110,9
25. Propylformiat	97,5	99,6

1) W. Nernst, Nachrichten der K. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen math.-physikal. Klasse 1906. S. 14 Gleichung 19a.

2) Für die experimentellen Werte von

$$\varphi_{D.} = \frac{v_{D.}}{v_0}, \quad \varphi_{Fl.} = \frac{v_{Fl.}}{v_0}$$

und

$$\vartheta = \frac{T}{\vartheta_0}$$

vgl. Tab. I, Kolumne 2 und 1, Tab. II, Kolumne 11, 6, 1; für die $\varkappa$ sind die gefundenen Werte der Tab. I, Kolumne 11, benutzt, für

$$\Pi_{Koex.} = \Pi_v = \frac{1}{\Pi_0}$$

die Werte Tab. I, Kolumne 8.

Ein Gang der Abweichungen gegenüber Gleichung (45) ist nicht zu erkennen, so daß sich in (45) die Einführung einer weiteren Funktion von w außer $\varkappa$ (vgl. unten S. 200) erübrigt. Da $\varphi_{D.}$ in (43) nur als Korrektion auftritt, können wir (45) unbedenklich zur Elimination von $\varphi_{D.}$ in (43) verwenden. Wenn wir dann für γ als Funktion von w die oben S. 192 und für $\varkappa$ als Funktion von w die unten S. 201 angegebene spezielle Form wählen, so geht (43) über in:

$$(46)\quad \left\{\begin{aligned} &\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\varphi_{Fl.}}+\frac{1}{\varphi_{Fl.}+\left(3{,}10+0{,}709\cdot\frac{5{,}81\cdot w}{e^{5{,}81\cdot w}-1}\right)\cdot\vartheta\cdot\left(\frac{1}{\Pi_{Koex.}}-1\right)}\right)\\ &\quad=1+\left(0{,}251+0{,}757\cdot\frac{3{,}49\cdot w}{e^{3{,}49\cdot w}-1}\right)(1-\vartheta). \end{aligned}\right.$$

Gleichung (46) stellt nunmehr eine *universelle, explizite, reduzierte Zustandsgleichung* der unserem Quantentheorem entsprechende Form[1]) $\Phi(\varphi, \vartheta, \Pi, w) = 0$ dar. Sie gilt ihrer Ableitung nach für Flüssigkeiten im Sättigungszustande.

Tab. II, Kolumne 6, enthält für die 42 Substanzen der Tab. I die experimentell gefundenen Werte von $v_{Fl.\,ges.}$ beim Siedepunkt für Atmosphärendruck, die, soweit nichts Besonderes bemerkt, der 4. Aufl. von Landolt-Börnsteins Physikalisch-Chemischen Tabellen entnommen sind. $v_{Fl.}$ für C_2H_6 ist nicht bestimmt; CO_2 besitzt keinen Siedepunkt bei Atmosphärendruck; der experimentelle Wert für Xe ist als zu unsicher weggelassen. Kolumne 7 der Tab. II enthält die nach (46) quantentheoretisch berechneten Werte von $v_{Fl.\,ber.\,q}$. Für ϑ sind dabei die Werte $T_{ber.\,q}/\vartheta_0$ gesetzt.[2]) $v_{Fl.\,ber.\,q}$ bzw. $\varphi_{Fl.\,ber.\,q}$ ist somit auf die einzige Variable Π_s zurückgeführt. Zum Vergleich sind in Kolumne 8 die Werte $v_{Fl.\,ber.\,k}$ eingetragen, wie sie sich bei Anwendung des klassischen Theorems der übereinstimmenden Zustände mit Fluorbenzol als Normalsubstanz nach den Messungen von S. Young[3]) berechnen würden. Für Fluorbenzol wurden dazu die Werte von $\varphi_{Fl.}$ im Sättigungszustande als Funktion von $-\mathrm{Log}_{10}(\Pi_{Koex.})$ graphisch

1) Vgl. oben Gleichung (21).
2) Vgl. Tab. II, Kolumne 2.
3) Vgl. oben S. 187.

aufgetragen und für jede der 38 Substanzen[1]) zu den Werten von $\Pi_{\text{Koex.}} = \Pi_s = \frac{1}{\Pi_0}$ der zugehörige Wert von $\varphi_{\text{Fl.}s} = \frac{v_{\text{Fl.}s}}{\varphi_0}$ graphisch interpoliert. Die Kolumnen 9 und 10 der Tab. II enthalten die Differenzen $v_{\text{Fl.}s\,\text{gef.}} - v_{\text{Fl.}s\,\text{ber.}q}$ und $v_{\text{Fl.}s\,\text{gef.}} - v_{\text{Fl.}s\,\text{ber.}k}$. Die Quadratwurzeln aus den Mittelwerten der Quadrate der Abweichungen[2]) werden hier:

$$\sqrt{\frac{\sum_{\text{He}}^{\text{N}_2\text{O}} (v_{\text{Fl.}s\,\text{gef.}} - v_{\text{Fl.}s\,\text{ber.}q})^2}{9}} = 0{,}97;$$

$$\sqrt{\frac{\sum_{\text{He}}^{\text{N}_2\text{O}} (v_{\text{Fl.}s\,\text{gef.}} - v_{\text{Fl.}s\,\text{ber.}k})^2}{9}} = 1{,}23;$$

$$\sqrt{\frac{\sum_{\text{CO}_2}^{\text{SnCl}_4} (v_{\text{Fl.}s\,\text{gef.}} - v_{\text{Fl.}s\,\text{ber.}q})^2}{29}} = 1{,}28;$$

$$\sqrt{\frac{\sum_{\text{CO}_2}^{\text{SnCl}_4} (v_{\text{Fl.}s\,\text{gef.}} - v_{\text{Fl.}s\,\text{ber.}k})^2}{29}} = 1{,}70;$$

$$\sqrt{\frac{\sum_{\text{He}}^{\text{SnCl}_4} (v_{\text{Fl.}s\,\text{gef.}} - v_{\text{Fl.}s\,\text{ber.}q})^2}{38}} = 1{,}22;$$

$$\sqrt{\frac{\sum_{\text{He}}^{\text{SnCl}_4} (v_{\text{Fl.}s\,\text{gef.}} - v_{\text{Fl.}s\,\text{ber.}k})^2}{38}} = 1{,}60.$$

Wenn auch die Abweichungen merklich kleiner ausfallen, falls man sie quantentheoretisch nach (46) als wenn man sie nach dem klassischen Theorem berechnet, so tritt doch dieser Unterschied hier lange nicht so scharf hervor wie bei den reduzierten Konstanten des Gesetzes der geraden Mittellinie. Dies rührt daher, daß bei der Berechnung von $\varphi_{\text{Fl.}}$ bzw. $v_{\text{Fl.}}$ nach (46) γ nur als Faktor des neben dem konstanten Summanden 1 auf-

1) Der Wert für CH_3Cl ist weggelassen, weil von dieser Substanz keine gleichzeitigen Bestimmungen der drei kritischen Daten vorliegen.

2) Vgl. S. 187 Fußnote 2.

tretenden echten Bruches $1 - \vartheta$ von der Größenordnung 1/3 vorkommt. Der Anschluß der quantentheoretisch berechneten und der gefundenen Werte von $v_{\text{Fl.}s}$ ist recht befriedigend. Die kleinen noch verbleibenden Unterschiede sind auf die mangelnde Vollständigkeit der geometrischen und mechanischen Ähnlichkeit auch im Sinne des klassischen Theorems zurückzuführen.[1])

Setzt man in (45) beim normalen Siedepunkt

$$\left(\Pi_{\text{Koex.}} = \Pi_s = \frac{1}{\Pi_0}\right)$$

für $\varphi_{\text{Fl.}}$ und ϑ die quantentheoretisch berechneten[2]) Werte

$$\varphi_{\text{Fl.}\,s\,\text{ber.}\,q} = \frac{v_{\text{Fl.}\,s\,\text{ber.}\,q}}{v_0}, \quad \vartheta_{s\,\text{ber.}\,q} = \frac{T_{s\,\text{ber.}\,q}}{\vartheta_0}$$

und für $\varkappa$ seinen quantentheoretischen Wert nach S. 200, so erscheint $\varphi_{\text{D.}\,s\,\text{ber.}\,q}$ bzw. $v_{\text{D.}\,s\,\text{ber.}\,q}$ wie früher $\varphi_{\text{Fl.}\,s\,\text{ber.}\,q}$ als universelle Funktion der einzigen Variablen Π_s entsprechend dem Umstande, daß aus dem Gleichungstripel (33), (43), (45) $\varphi_{\text{Fl.}}$ und ϑ eliminiert werden können. Tab. II gibt in Kolumne 11 für die 42 Substanzen der Tab. I, soweit Messungen vorliegen (das ist für 28 Substanzen der Fall) die experimentell gefundenen Werte von $v_{\text{D.}\,s\,\text{gef.}}$ beim normalen Siedepunkt für Atmosphärendruck. Kolumne 12 enthält den nach (45) aus Π_s als einziger Variabler quantentheoretisch berechneten Wert von $v_{\text{D.}\,s\,\text{ber.}\,q}$.

Zum Vergleich sind in Kolumne 13 wieder wie bei den Flüssigkeitsvolumina die Werte $v_{\text{D.}\,s\,\text{ber.}\,k}$ eingetragen, wie sie sich bei Anwendung des klassischen Theorems der übereinstimmenden Zustände mit Fluorbenzol als Normalsubstanz nach den Messungen von S. Young[3]) berechnen würden. Für Fluorbenzol wurden dazu die Werte von $\varphi_{\text{D.}}$ im Sättigungszustande als Funktion von $-\text{Log}_{10}(\Pi_{\text{Koex}})$ graphisch aufgetragen und für jede der 28 Substanzen der zu dem Wert von

$$\Pi_{\text{Koex.}} = \Pi_s = \frac{1}{\Pi_0}$$

zugehörige Wert von

$$\varphi_{\text{D.}\,s} = \frac{v_{\text{D.}\,s}}{v_0}$$

---

1) Vgl. oben S. 181.
2) Vgl. Tab. II, Kolumnen 7 und 2.
3) Vgl. oben S. 187.

graphisch interpoliert. Die Kolumnen 14 und 15 der Tab. II enthalten die Differenzen $v_{D.\,s\,gef.} - v_{D.\,s\,ber.\,q}$ und $v_{D.\,s\,gef.} - v_{D.\,s\,ber.\,k}$. Die Quadratwurzeln aus den Mittelwerten der Quadrate der Abweichungen[1]) werden hier:

$$\sqrt{\frac{\sum_{He}^{N_2O}(v_{D.\,s\,gef.} - v_{D\,s\,ber.\,q})^2}{4}} = 245;$$

$$\sqrt{\frac{\sum_{He}^{N_2O}(v_{D.\,s\,gef.} - v_{D.\,s\,ber.\,k})^2}{4}} = 779;$$

$$\sqrt{\frac{\sum_{O_2}^{SnCl_4}(v_{D.\,s\,gef.} - v_{D.\,s\,ber.\,q})^2}{24}} = 1322;$$

$$\sqrt{\frac{\sum_{CO_2}^{SnCl_4}(v_{D.\,s\,gef.} - v_{D.\,s\,ber.\,k})^2}{24}} = 1252;$$

$$\sqrt{\frac{\sum_{He}^{SnCl_4}(v_{D.\,s\,gef.} - v_{D.\,s\,ber.\,q})^2}{28}} = 1228;$$

$$\sqrt{\frac{\sum_{He}^{SnCl_4}(v_{D.\,s\,gef.} - v_{D.\,s\,ber.\,k})^2}{28}} = 1196.$$

Die mittlere Abweichung der gefundenen und berechneten Dampfvolumina im Durchschnitt aller 28 zur Berechnung verwendeten Substanzen ist bei quantentheoretischer und klassischer Berechnungsweise merklich dieselbe. Bei den am tiefsten siedenden Substanzen tritt auch hier wieder die Überlegenheit der quantentheoretisch berechneten gegenüber den nach dem klassischen Theorem berechneten Werte deutlich hervor, wie die mittleren Abweichungen für den Bereich He bis N_2O, der in diesem Falle nur die vier Substanzen He, H_2, N_2 und O_2 umfaßt, zeigen.

1) Vgl. S. 187 Fußnote 2.

Berechnung des kritischen Koeffizienten.

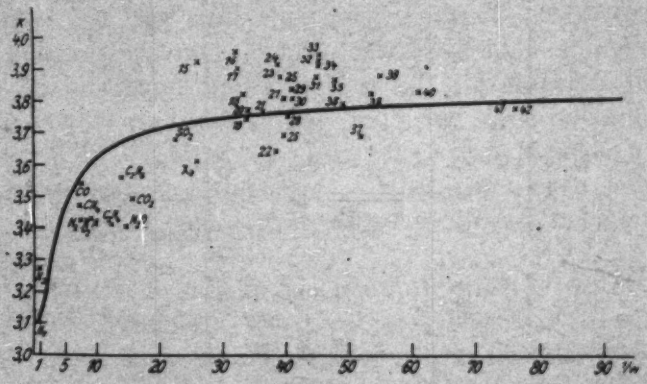
Wir müssen nachträglich den kritischen Koeffizienten $\varkappa$ auf w zurückführen, da er in den Sättigungsgleichungen wie überhaupt in den reduzierten Zustandsgleichungen an den verschiedensten Stellen auftritt.

Nach S. 171 u. 172 soll der *kritische Koeffizient*

$$\varkappa = \frac{R\,\vartheta_0}{\Pi_0\,\varphi_0}$$

eine *Funktion von* w werden. Um diese Forderung zu prüfen, sind in der Tab. I, Kolumne 11, die gefundenen $\varkappa$ für diejenigen Substanzen zusammengestellt, für die sichere Werte dieser Größe vorliegen.[2]) In Fig. 4 sind die $\varkappa$ in Funktion von $1/w$

$$\varkappa_{\text{ber.}} = 3{,}10 + 0{,}709 \cdot \frac{5{,}81 \cdot w}{e^{5{,}81 \cdot w} - 1}$$



Der kritische Koeffizient als Funktion des reziproken reduzierten Wirkungsquantums.
Die Ziffern neben den × verweisen auf die laufenden Nummern der Tab. I.

Fig. 4.

---

1) In die Tabelle sind sämtliche in der Zusammenstellung von Landolt-Börnstein (Physikalisch-chemische Tabellen 4. Aufl. S. 439ff. 1912) enthaltenen Werte (die zugehörigen Π_0-Werte siehe Tab. I Kolumne 8) aufgenommen mit Ausnahme der älteren Bestimmungen von Nadejdine an Estern, da diese, soweit gleichzeitig Bestimmungen von S. Young (1910) vorliegen, um nicht weniger als etwa 0,2—0,8 von den letzteren abweichen. Soweit neuere, bei Landolt-Börnstein noch nicht berücksichtigte Daten benutzt sind, sind Zitate für die Werte von ϑ_0, φ_0, Π_0 beigefügt.

aufgetragen. Die Tabelle und die graphische Darstellung zeigen, daß $\varkappa$ in der Tat die typische, einem Grenzwert zustrebende Funktion von w ist, wenn auch offenbar hier wieder sekundäre Einflüsse, als die wohl in erster Linie die mangelnde geometrische bzw. mechanische Ähnlichkeit der Moleküle in Betracht kommt, eine nicht unerhebliche Streuung bedingen. Die Verteilung auf die einzelnen *homologen Reihen* gemäß Tab. III, Kolumne 5 bringt wieder den Gang von $\varkappa$ mit w noch deutlicher zum Ausdruck, so namentlich in den homologen Reihen I—VII.[1]) In den Reihen VIII—XIV, den Halogensubstitutionsprodukten des Benzols und den Estern, deren erste Glieder bereits recht niedrigen w-Werten entsprechen und wo der Anstieg von $\varkappa$ mit $1/w$ demgemäß bereits stark verlangsamt ist, wird der regelmäßige Gang mehrfach durch sekundäre Einflüsse überdeckt. Ähnliche Verhältnisse zeigen sich auch beim Vergleich der *Isomeren* untereinander gemäß Tab. IV, Kolumne 5. Auch hier treten bei den Estern im Gegensatz zu den Kohlenwasserstoffen und dem Isomerenpaar Äthylidenchlorid - Äthylenchlorid kleine Schwankungen des normalen Anstiegs auf.

Zur Darstellung von $\varkappa$ als Funktion von w dient wieder Gleichung (32), diesmal mit den Werten der Konstanten $\alpha = 3{,}10$, $\beta = 0{,}709$, $\delta = 5{,}81$. Die klassisch zu begründende Abweichung wird hier $i(\varkappa) = 0{,}127$, die quantentheoretische $J(\varkappa) = 0{,}655$, der Quotient $\frac{i(\varkappa)}{J(\varkappa)} = 0{,}19$, so daß 81 Proz. der ursprünglichen Abweichung durch die Quantentheorie beseitigt sind. Wenn hier die Schwankungen der beobachteten Werte um die Kurve etwas größer sind als bei q und γ, so ist zu berücksichtigen, daß die quantentheoretische Abweichung $J(\varkappa)$ hier im Verhältnis zu $\varkappa$ kleiner ist als in den früher behandelten Fällen. Es ist nämlich, wenn q_G, γ_G, $\varkappa_G$ die Grenzwerte dieser Quasiinvarianten für kleine w bezeichnen:

---

1) S. Young (Reports of the British Association Bristol 1898. S. 833) bemerkte bereits den Anstieg des $\varkappa$ von CCl_4 zu $SnCl_4$ und in der Reihe der normalen Paraffine. Er bringt ihn in den lediglich empirischen Zusammenhang mit den Molekulargewichten, während der hier aufgezeigte Gang mit dem reduzierten Wirkungsquantum ihn unserem Quantentheorem der übereinstimmenden Zustände unterordnet.

$\frac{J(\varphi)}{\varphi_G} = \frac{3{,}19}{7{,}38} = 0{,}432$; $\frac{J(\gamma)}{\gamma_G} = \frac{0{,}740}{1{,}008} = 0{,}734$; $\frac{J(\varkappa)}{\varkappa_G} = \frac{0{,}655}{3{,}81} = 0{,}172$.

Daß γ beim Absinken von seiner oberen Grenze bis zu He auf etwa $^1/_4$ seines Wertes abfällt, zeigt, daß es sich bei den hier *aufgezeigten Quanteneffekten nicht* etwa nur um *kleine Korrektionen*, sondern wie bei der Wärmestrahlung um außerordentlich *starke* und daher auch seit langem empirisch bekannte *Effekte* handelt.

Die Thermodynamik der Gase und Flüssigkeiten und die Quantentheorie. Absolute Größen und Relativitätsprinzip.

Die Form, in der das *klassische Theorem* der übereinstimmenden Zustände für Gase und Flüssigkeiten nunmehr, wie im einzelnen an den Sättigungsgleichungen gezeigt worden ist, als klassischer *Grenzfall* eines *quantentheoretisch verallgemeinerten* erscheint, findet ihr Abbild in der Quantenthermodynamik des Vakuums, d. h. bei der *Wärmestrahlung*. Wie für

$$m_0^{1/2}(k\vartheta_0)^{1/2}(\varphi_0/N)^{1/2} \gg h \tag{47}$$

unser Quantentheorem in das klassische Theorem der übereinstimmenden Zustände, so geht das Plancksche quantentheoretische Strahlungsgesetz für $\frac{kT}{\nu} \gg h$ in das der klassischen Mechanik und Elektrodynamik entsprechende Strahlungsgesetz von Rayleigh-Jeans über. Schreiben wir (47) in der Form:

$$\frac{k\vartheta_0}{m_0^{-1/2}(k\vartheta_0)^{1/2}\left(\frac{\varphi_0}{N}\right)^{-1/2}} \gg h,$$

so stellt der Nenner eine individuelle Größe von der Dimension einer Schwingungszahl[1]), d. h. eine reziproke Zeit dar. Wie das *Rayleigh-Jeanssche Gesetz* um so besser erfüllt ist, je höher die Temperatur, bzw. je kleiner die Schwingungszahl der Strahlung ist, so ist das *klassische Theorem* der *übereinstimmenden Zustände* um so besser erfüllt, je höher die kritische Temperatur bzw. je kleiner die aus der kritischen Temperatur, dem kritischen Volumen und dem Molekulargewicht unter Berücksichtigung der Zahl der Moleküle im Mol gebildete spezifische reziproke Zeiteinheit für die betreffende Substanz ist.

1) Es ist durchaus nicht nötig, daß dieser reziproken Zeitgröße entsprechende Schwingungen in den Flüssigkeiten oder Gasen auftreten.

Außer den Sättigungsgleichungen lassen sich auch die folgenden thermodynamischen Beziehungen durch reduzierte Gleichungen im Sinne des klassischen Theorems der übereinstimmenden Zustände mit w als individuellem Parameter, der für kleine Werte von w herausfällt, darstellen: *Die charakteristische thermodynamische Funktion einatomiger Gase*[1] *gemäß der Planckschen Strukturtheorie des Phasenraumes; die empirische Zustandsgleichung von Kamerlingh Onnes*[2], *die Modifikation des Theorems der übereinstimmenden Zustände durch Kirstine Meyer*[3], *die Zustandsgleichungen von Avogadro (der idealen Gase), von D. Berthelot*[4] *und A. Wohl*[5], *die quantentheoretischen Zustandsgleichungen entarteter Gase von Sackur*[6], *Nernst*[7] *und Keesom*[8], *die Boyle-Temperatur, die Inversionstemperatur des Joule-Kelvin-Effekts; der kritische Dampfspannungskoeffizient; die revidierte Troutonsche Regel der Verdampfungswärmen*[9]*; die Entropie der idealen einatomigen Gase*[10]; weiterhin von Erscheinungen außerhalb des Rahmens der reinen Thermodynamik, für die das Theorem der übereinstimmenden Zustände in Betracht kommt: *der Koeffizient der inneren Reibung nach Reinganum*[11] *und nach Nernst*[12], *der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie*[13] *nach Eötvös, die nach Ph. A. Guye*[14] *reduzierte Molekularrefraktion.*

---

1) M. Planck, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wissensch. in Berlin 1916. S. 667.

2) H. Kamerlingh Onnes u. W. H. Keesom, a. a. O. S. 729.

3) K. Meyer, Zeitschr. f. phys. Chem. 32. S. 1. 1900; 71. S. 325. 1910.

4) D. Berthelot, Sur les thermomètres à gaz. S. 46. Paris 1903 bei Gauthier-Villars.

5) A. Wohl, Zeitschr. f. phys. Chem. 87. S. 1. 1914.

6) O. Sackur, Zeitschr. f. Elektrochem. 20. S. 565. 1914.

7) W. Nernst, Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes. S. 168. Halle 1918.

8) W. H. Keesom, Phys. Zeitschr. 14. S. 665. 1913.

9) W. Nernst, Theoretische Chemie. 7. Aufl. S. 295. Stuttgart 1913.

10) Vgl. S. 190, Fußnote 4.

11) M. Reinganum, Ann. d. Phys. 10. S. 341. 1903.

12) W. Nernst, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wissensch. in Berlin 1919. S. 118.

13) Vgl. P. Walden u. R. Swinne, Zeitschr. f. phys. Chem. 79. S. 756. 1912.

14) Ph. A. Guye, Annales de chimie et de physique 21. S. 233. 1890.

Die *Thermodynamik* der *Gase* und *Flüssigkeiten* erscheint so etwa *auf den Punkt geführt*, auf dem sich die Thermodynamik des Vakuums (der Wärmestrahlung) nach Aufstellung des *Wienschen Verschiebungsgesetzes* befand. In beiden Fällen ist eine Variable aufgefunden, als deren Funktion sich die charakteristische thermodynamische Funktion darstellen läßt. Diese Variable ist im Falle der Wärmestrahlung T/ν, im Falle der Gase und Flüssigkeiten die gleichdimensionierte Größe

$$\frac{\vartheta_0}{m_0^{-1/2}(k\vartheta_0)^{1/2}\left(\frac{\varphi_0}{N}\right)^{-1/3}}.$$

Die hier für die Quantenthermodynamik der Gase und Flüssigkeiten entwickelte Methode, eine im C.G.S.-System absolute Konstante in das Prinzip der mechanischen Ähnlichkeit einzuführen, ist ihrer Natur nach offenbar nicht auf dieses Gebiet beschränkt. Auch in der *speziellen Relativitätstheorie* kommt z. B. in Gestalt der Lichtgeschwindigkeit c eine solche Konstante vor, die die Erfüllung der mechanischen Ähnlichkeit im strengen Sinne unmöglich machen und nur als Grenzfall für kleine Geschwindigkeiten zulassen wird. Ähnliches gilt auch vom Radius des sphärischen Universums in der allgemeinen Relativitätstheorie.

Die erhaltenen Resultate führen im Gegensatz zu der von R. C. Tolman[1]) postulierten Relativität der Größe zu der Auffassung, daß zwar die *Bewegung relativ*, die *Größe* als solche aber *absolut* ist. Derartig abstrakte Sätze gewinnen, wie die Entwicklung des Relativitätsprinzips der Bewegung gezeigt hat, physikalische Bedeutung erst durch eine präzise mathematische Formulierung und durch konkrete Anwendungen. Die *mathematische Formulierung* stellt hier das Quantentheorem der übereinstimmenden Zustände in der Form der Gleichung (16) dar, die *konkreten Anwendungen* die physikalische Thermodynamik des fluiden Zustandes. Die Gleichung (16) läßt sich leicht auf beliebige Variable und eine größere Anzahl von im C.G.S.-System universellen und daher im spezifischen Maßsystem individuellen Parametern verallgemeinern. Das Auftreten dieser Parameter bei einer *Ähnlichkeitstransformation* und ihr Fehlen bei einer *Bewegungstransformation* charakte-

1) R. C. Tolman, Physical Review (2) 3. S. 244. 1914.

risiert dann den absoluten Charakter der Quantität als solcher im Gegensatz zu dem relativen Charakter der Bewegung.

Zusammenfassung.

Die *Sonderstellung* der Substanzen mit *tiefer kritischer Temperatur* gegenüber dem *Theorem* der *übereinstimmenden Zustände* bzw. dem *Prinzip* der *mechanischen Ähnlichkeit*, der molekularmechanischen Grundlage des Theorems, führt zu der Frage, ob das *Ähnlichkeitsprinzip* mit der *Quantentheorie* überhaupt *verträglich* sei. Das ist *nicht* der Fall, und von der Planckschen Strukturtheorie des Phasenraumes aus kommt man zu einer die Körper mit tiefer kritischer Temperatur berücksichtigenden Verallgemeinerung des klassischen Theorems, einem *Quantentheorem* der *übereinstimmenden Zustände*. Dieses bezieht sich nicht wie das klassische nur auf den Volumkoeffizienten der *freien Energie*, die *Zustandsgleichung*, sondern auf die freie Energie selbst und umfaßt daher im Gegensatz zum klassischen Theorem auch die *Entropie*. Das *klassische Theorem* erscheint dabei als *Grenzfall* für Substanzen mit *hoher kritischer Temperatur*. Nach diesem Quantentheorem wird die reduzierte freie Energie eine universelle Funktion des reduzierten Volumens, der reduzierten Temperatur und des auf das spezifische Maßsystem der einzelnen Substanz *reduzierten* Planckschen *Wirkungsquantums* (vgl. Gleichungen (13) u. (15)).

Die Theorie wird zunächst auf die Gleichungen des *Sättigungszustandes angewandt*. Die *Dampfdruckgleichungen* von van der Waals und von Nernst, die *Regel* der *geraden Mittellinie* der Dampf- und Flüssigkeitsdichten von Cailletet und Mathias sowie der *kritische Koeffizient* lassen sich in Form universeller Funktionen der reduzierten Temperatur, des reduzierten Volumens und des reduzierten Wirkungsquantums darstellen (vgl. Gleichung (32)). Die erhaltenen Beziehungen werden im einzelnen zur quantentheoretischen *Berechnung* von *Siedepunkten* bei Atmosphärendruck sowie der zugehörigen *Flüssigkeits-* und *Dampf-Volumina* benutzt. Es wird auf eine Reihe weiterer Anwendungen der entwickelten Methode der Quantenthermodynamik hingewiesen.

Berlin, den 12. September 1921.

(Eingegangen 5. Oktober 1921.)

2. *Untersuchungen über die magnetische Drehung der Polarisationsebene in nichtleuchtendem Na-Dampf;* von *R. Minkowski.*

(Kurzer Auszug aus der Breslauer Dissertation.)

(Hierzu Tafel I.)

Das Ziel der vorliegenden Arbeit, zu der mich Hr. Prof. Dr. Ladenburg angeregt hat, ist, die magnetische Drehung der Polarisationsebene an den *D*-Linien des Natriums in reinem, gesättigtem Metalldampf im Vakuum unter scharf definierten und reproduzierbaren Bedingungen zu untersuchen. Auf dem Boden der klassischen Elektronentheorie der Dispersion laufen diese Untersuchungen im wesentlichen auf eine absolute Bestimmung der Zahl der Dispersionselektronen hinaus; nach der quantentheoretischen Auffassung, die sich auf die Atomtheorie von Bohr stützt, handelt es sich um die Bestimmung von Wahrscheinlichkeitsfaktoren, die für den Übergang aus einem Atomzustand in einen anderen charakteristisch sind. Wenn im folgenden von der „Zahl der Dispersionselektronen" die Rede ist, so wird dieser Ausdruck als Abkürzung und deshalb angewandt, weil auf dem Boden der Quantentheorie die Theorie der Magnetorotation noch nicht rechnerisch durchgeführt ist. In dieser Arbeit soll die Abhängigkeit der Zahl der Dispersionselektronen von der Dichte des Na-Dampfes in einem möglichst großen Temperaturbereich untersucht werden.

Alle bisherigen Messungen der Magnetorotation[1]) sind unter Bedingungen durchgeführt, bei denen von Homogenität der Dichte und der Temperatur der untersuchten Dämpfe keine Rede ist. Wood arbeitet mit Na-Dampf in einem in der Mitte geheizten, an den Enden kalten Stahlrohr, die

1) I. I. Hallo, Arch. Néerl. 10. S. 148. 1905; R. W. Wood, Phil. Mag. (6) 10. S. 408. 1905; 14. S. 145. 1907; L. Geiger, Ann. d. Phys. 23. S. 758. 1907; R. Ladenburg, Ann. d. Phys. 38. S. 249. 1912; K. Iwanow, Physik. Zeitschr. 13. S. 1119. 1912; H. M. Hansen, Ann. d. Phys. 43. S. 168. 1914; H. Senftleben, Ann. d. Phys. 47. S. 949. 1915.

anderen Autoren benutzen Flammen. In der vorliegenden Arbeit ist die Konstanz der Temperatur und Dichte des untersuchten Dampfes ein Punkt, auf den besondere Sorgfalt verwendet worden ist. Die Herstellung eines Raumes konstanter und gleichmäßiger Dampfdichte zwischen den Polen des Magneten erfolgte mit Hilfe eines elektrischen Ofens, in dem sich ein evakuiertes Glasgefäß mit etwas metallischem Natrium vollständig in einem Bereich gleichmäßiger Temperatur befand, so daß die Untersuchung der Magnetorotation unter ebenso guten thermischen Bedingungen durchgeführt werden konnte, wie die Absorptionsuntersuchungen von Füchtbauer und seinen Mitarbeitern.[1]) Ein weiterer Mangel der meisten bisherigen Untersuchungen ist, daß die Drehungsmessung mit dem Quarzdoppelkeil durchgeführt ist, eine Methode, bei der die Resultate von dem Auflösungsvermögen des Spektralapparates abhängig sind. Nach der sorgfältigen Untersuchung von Senftleben, auf Grund deren die absoluten Messungen dieser Arbeit erst durchgeführt werden konnten und deren Resultate in vollem Umfange bestätigt wurden, ist die hier benutzte, zuerst von Ladenburg angewandte Methode der Savartschen Platte von dem genannten Fehler frei.

Theoretische Grundlagen. Die Berechnung der Zahl der an der Absorption beteiligten Elektronen erfolgte mit Hilfe der von Voigt[2]) und Hansen[3]) entwickelten Formeln für die magnetische Drehung der Polarisationsebene an den beiden Natriumlinien D_1 (5896 Å.) und D_2 (5890 Å.), von denen die erste longitudinal in ein Duplett, die zweite in ein Quadruplett aufgespalten wird.

1. Der Verlauf der Drehung bei D_1 wird durch folgende Formel gegeben

$$(1) \qquad \chi = \frac{l\varrho}{2cn_0}\left[\frac{\mu-\mu_0}{4(\mu-\mu_0)^2+\nu'^2} - \frac{\mu+\mu_0}{4(\mu+\mu_0)^2+\nu'^2}\right].$$

Dabei ist

l die Schichtlänge des absorbierenden Mediums,

c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum,

1) Vgl. Ch. Füchtbauer und W. Hofmann, Ann. d. Phys. 43. S. 96. 1914.

2) W. Voigt, Magneto- und Elektrooptik. S. 132. Leipzig 1908.

3) H. M. Hansen, Ann. d. Phys. 43. S. 219. 1914.

$\mu = 2\pi c\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0}\right)$ die Differenz der beobachteten Frequenz ν und der Eigenfrequenz ν_0 der Linie.

n_0 der Brechungsexponent, den das Medium bei der Frequenz ν_0 hätte, wenn hier keine Eigenfrequenz vorhanden wäre;

$\mu_0 = \frac{2}{3}\frac{e}{m} R_0$ die halbe magnetische Aufspaltung der Linie, wenn R_0 die Stärke des magnetischen Feldes in Gauss, m die Masse und e die Ladung des Elektrons in absoluten elektromagnetischen Einheiten bedeuten;

ν' die Dämpfungskonstante;

$\varrho = \frac{4\pi e^2}{m}\mathfrak{N}$, wo $\mathfrak{N}$ die Zahl der an der Absorption beteiligten Elektronen ist.

Diese Formel gilt unter der Bedingung, daß $\frac{\varrho}{\nu_0\sqrt{4\mu^2+\nu'^2}}$ klein gegen $n_0^2 \sim 1$ ist[1]), die im Meßbereich stets ausreichend erfüllt war (vgl. S. 215).

Setzt man $\frac{\mu}{\mu_0} = x$ und $\frac{\nu'}{\mu_0} = d$, so wird

$$\chi = \frac{l\varrho}{c n_0 \mu_0} \cdot \frac{4(x^2-1) - d^2}{(4x^2 + d^2 + 4)^2 - 64x^2}. \tag{1a}$$

Benutzt man für e/m den Wert $1{,}769 \cdot 10^7$, so wird $\mu_0 = 1{,}180 \cdot 10^7 R_0$. Dann wird für

$$\lambda = 589 \cdot 10^{-7}\text{ cm} \quad x^2 = 2120 \cdot 10^6 \frac{\delta^2}{R_0^2},$$

wo δ der Abstand der beobachteten Wellenlänge, in Å. gerechnet, vom Schwerpunkt der Linie ist. Die maximale mittlere Feldstärke bei meinen Versuchen ist kleiner als 1250 Gauss, der kleinste vorkommende Wert von δ größer als 0,5 (vgl. Tab. 7). Also ist der kleinste Wert von x^2 größer als 340. Beim Einsetzen der Zahlenwerte wird $d^2 = 5\nu'^2 \cdot 10^{-21}$. Nimmt man an, daß ν' höchstens von der Größenordnung 10^{10} ist[2]), so hat eine Vernachlässigung von d^2 also ungünstigstenfalls

1) Gewöhnlich wird $\frac{\varrho}{\nu_0\nu'} \ll 1$ als Bedingung angegeben. Das ist jedoch nur dann notwendig, wenn in so großer Nähe der Linie gearbeitet wird, daß $4\mu^2 \ll \nu'^2$ ist. Bei mir ist dagegen $\nu'^2 \ll 4\mu^2$.

2) R. Ladenburg u. H. Senftleben, Naturwissenschaften. S. 914 1913; H. M. Hansen, Ann. d. Phys. 43. S. 219. 1914.

einen Fehler von noch nicht 0,2 Proz. zur Folge. (In Wirklichkeit ist ν' von der Größenordnung 10^7. Vgl. S. 215.) Die weitere Vernachlässigung von 1 gegen x^2 ergibt einen Fehler von maximal 0,3 Proz. Der maximale Gesamtfehler in ϱ ist bei meinen Messungen 7—11 Proz., so daß also mit durchaus ausreichender Genauigkeit mit der Formel

$$\chi = \frac{l\varrho}{4c\mu_0 x^2} \tag{1b}$$

gerechnet werden kann, wobei noch $n_0 = 1$ gesetzt ist. Durch Einsetzen der Werte für x und μ_0 wird, χ in Grad gerechnet,

$$\varrho = \frac{5{,}240\chi\delta^2 \cdot 10^{25}}{R_0 l}.$$

2. Für den Verlauf der Drehung an D_2 hat man

$$\chi = \frac{l\varrho}{4cn_0\mu_a}\left[\frac{A(x-3)}{4(x-3)^2+d^2} + \frac{B(x-5)}{4(x-5)^2+d^2} - \frac{B(x+5)}{4(x+5)^2+d^2} - \frac{A(x+3)}{4(x+3)^2+d^2}\right]. \tag{2}$$

Dabei ist

$$\mu_a = \frac{1}{6}\frac{e}{m}R_0,$$

$$x = \frac{\mu}{\mu_a} \quad \text{und} \quad d = \frac{\nu'}{\mu_a}.$$

A und B sind proportional den Maximalwerten des Extinktionskoeffizienten nx für die beiden äußeren bzw. inneren Komponenten des Sextetts. Ihre Summe hat nach der Theorie den Wert 2; ihr Verhältnis ist von Hansen[1]) zu etwa 3 bestimmt worden. Die letzte Zahl ist recht unsicher, und man wird die Werte 2 oder 4 kaum mit Sicherheit ausschließen können. Für 3 spricht, daß mit diesem Wert das Verhältnis $\varrho_{D_1}/\varrho_{D_2}$ sich in Übereinstimmung mit den auf andere Weise gewonnenen Resultaten befindet (vgl. S. 224).

Bei Durchführung analoger Vernachlässigungen wie bei D_1 wird mit ausreichender Genauigkeit

$$\chi = \frac{14}{16}\frac{l\varrho}{c\mu_0 x^2}. \tag{2b}$$

Mit $\frac{A}{B} = 4$ bzw. 2 wäre der Zahlenfaktor $\frac{13{,}60}{16}$ bzw. $\frac{14{,}67}{16}$.

Die Drehung der Polarisationsebene an den D-Linien verläuft bekanntlich unsymmetrisch zum Linienschwerpunkt,

1) H. M. Hansen, a. a. O. S. 192 u. 218.

so daß die zwischen den Linien gemessenen Werte von δ stets größer sind als die bei der gleichen Drehung auf der Außenseite gefundenen; diese Unsymmetrie ist bei D_1 stärker als bei D_2, sie ist auf die gleichzeitige Wirkung der zwei Linien zurückzuführen. Die Drehung an einer Stelle in der Nähe der D-Linien wurde deshalb als additiv aus einer von D_1 und einer von D_2 herrührenden Drehung zusammengesetzt betrachtet. Bezeichnet man mit dem Index 1 bzw. 2 die zu D_1 bzw. D_2 gehörigen Werte und rechnet δ positiv jeweils auf der äußeren Seite der Linien, so wird an D_1 (wegen des Abstandes von 6 Å. zwischen D_1 und D_2)

$$(3) \qquad \chi = \frac{\varrho_1 R_0 l}{\delta_1^2 \cdot 5{,}240 \cdot 10^{25}} + \frac{\varrho_2 R_0 l}{(\delta_1 + 6)^2 \cdot 5{,}987 \cdot 10^{25}}$$

und an D_2

$$(4) \qquad \chi = \frac{\varrho_1 R_0 l}{(\delta_2 + 6)^2 \cdot 5{,}240 \cdot 10^{25}} + \frac{\varrho_2 R_0 l}{\delta_2^2 \cdot 5{,}987 \cdot 10^{25}}.$$

Hat man, wie dies bei meinen Versuchen stets der Fall ist, an D_1 und D_2 die gleiche Drehung gemessen, so erhält man durch Auflösen nach ϱ_1 und ϱ_2

$$(3a) \qquad \varrho_1 = \frac{5{,}240 \cdot 10^{25}}{R_0 l} \chi \frac{\frac{1}{\delta_2^2} - \frac{1}{(\delta_1 + 6)^2}}{\frac{1}{\delta_1^2 \delta_2^2} - \frac{1}{(\delta_1 + 6)^2 (\delta_2 + 6)^2}},$$

$$(4a) \qquad \varrho_2 = \frac{5{,}987 \cdot 10^{25}}{R_0 l} \chi \frac{\frac{1}{\delta_1^2} - \frac{1}{(\delta_2 + 6)^2}}{\frac{1}{\delta_1^2 \delta_2^2} - \frac{1}{(\delta_1 + 6)^2 (\delta_2 + 6)^2}}.$$

Da diese Formeln die Unsymmetrie wiedergeben (vgl. Tab. 4), wurden sie zur Berechnung der ϱ-Werte benutzt.

Meßmethoden. Eine ausführliche Beschreibung der drei in Betracht kommenden Meßmethoden (gekreuzte Nicols, Quarzdoppelkeil, Savartsche Platte) findet sich bei Senftleben.[1]) Aus seinen Versuchen geht hervor, daß die Savartsche Platte wegen der Unabhängigkeit der mit ihr erhaltenen Resultate vom Auflösungsvermögen des benutzten Spektrographen den Vorzug vor dem Quarzdoppelkeil verdient und bei kleinen und mittleren ϱ-Werten an Meßgenauigkeit die Methode der gekreuzten Nicols übertrifft. Deshalb wurde bei der über-

1) H. Senftleben, Ann. d. Phys. 47. S. 960. 1915.

wiegenden Mehrzahl der Messungen die Savartsche Platte benutzt; lediglich für einige Aufnahmen, die zur ersten Orientierung dienen sollten, wurde der Quarzdoppelkeil benutzt. Mit gekreuzten Nicols wurden einige Aufnahmen bei großen Dampfdichten gemacht, wo die Meßgenauigkeit dieser Methode an die der Savartschen Platte heranreicht.

Die Drehungsmessung mit der Savartschen Platte beruht darauf, daß diese zwischen zwei Nicols ein System von Interferenzstreifen liefert, die beim Drehen des Polarisators bei vier um 90° auseinanderliegenden Stellungen („Nullstellung") verschwinden und bei weiterer Drehung um eine halbe Streifenbreite verschoben wieder auftreten. Dreht man den Polarisator um einen Winkel $-\chi$ aus der Nullstellung, so erhält man im spektral zerlegten Licht an der Stelle des Spektrums, an der die Drehung χ vorhanden ist, eine Versetzungsstelle (V). An einer Spektrallinie erhält man also schematisch das Bild der Fig. 1. Der Abstand der Versetzungsstelle vom Linienschwerpunkt ist das zu dem eingestellten χ gehörige δ.

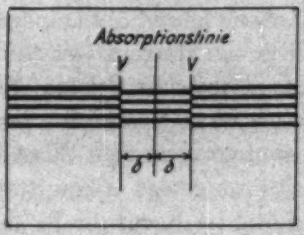


Fig. 1.

Der Quarzdoppelkeil liefert ein System horizontaler heller und dunkler Streifen, die an jeder Stelle des Spektrums proportional der dort herrschenden Drehung abgebogen werden, so daß man also direkt die Kurve zwischen χ und δ erhält.

Beim Arbeiten mit gekreuzten Nicols treten, wenn der Polarisator um den Winkel $\frac{\pi}{2} - \chi$ gegen den Analysator gedreht ist, im Spektrum abwechselnd dunkle bzw. helle Streifen an den Stellen auf, an denen die Polarisationsebene um den Winkel $\chi + n\pi$ $(n = 0, 1, 2, \ldots)$ bzw. $\chi + (n + \frac{1}{2})\pi$ $(n = 0, 1, 2, \ldots)$ gedreht ist.

Versuchsanordnung (Fig. 2). Das Licht der selbstregulierenden Bogenlampe B (25 Amp.) wird durch den Kondensor K und die Konkavlinse L_1 parallel gemacht und läuft dann durch das Nicolsche Prisma N_1, dessen Stellung an einem Teilkreis mit Nonius auf 1′ abgelesen werden kann. Die Linse L_2 vereinigt das Licht durch die Durchbohrung der Polschuhe des

Magneten *M* hindurch, zwischen denen der elektrische Widerstandsofen *O* mit dem evakuierten Glasrohr *R* liegt, in dem sich etwas

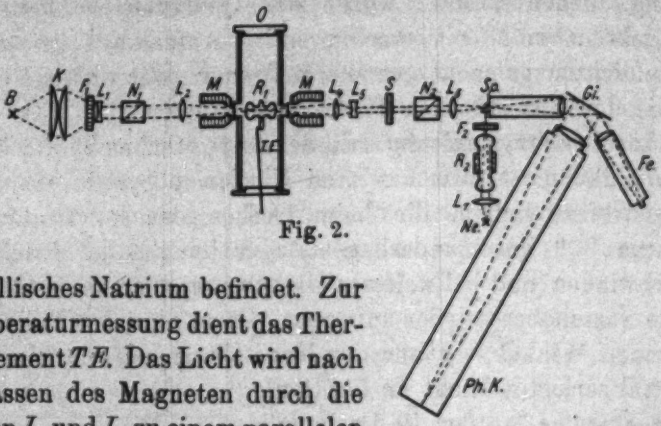


Fig. 2.

metallisches Natrium befindet. Zur Temperaturmessung dient das Thermoelement *TE*. Das Licht wird nach Verlassen des Magneten durch die Linsen L_4 und L_5 zu einem parallelen Bündel konzentriert, durchsetzt die Savartsche Platte *S* und das Nicolsche Prisma N_2 und wird schließlich von der Linse L_6 auf dem Spalt *Sp* des Spektrographen vereinigt. Mit der photographischen Kamera *Ph. K.* wird das Spektrum dritter Ordnung des Plangitters *Gi* aufgenommen, während gleichzeitig im Fernrohr *Fe* das Spektrum erster Ordnung beobachtet wird. Zur Herstellung je eines Vergleichsspektrums ober- und unterhalb des Hauptspektrums wird der Nernstfaden *Ne* durch ein evakuiertes Rohr mit dünnem Na-Dampf hindurch mit der Linse L_7 vermittelst zweier total reflektierender Prismen auf den Spalt abgebildet. Die Gelbfilter F_1 und F_2 verhindern die Überlagerung blauen Lichtes in der benutzten dritten Ordnung.

Bei den Versuchen mit Quarzdoppelkeil wurde das Nicolsche Prisma N_2 in das Kollimatorrohr dicht hinter den Spalt eingesetzt; der Quarzdoppelkeil befand sich unmittelbar vor dem Spalt.

Spektrograph. Spektrograph und Gitter sind dieselben, die Senftleben benutzt hat, bei dem sich eine ausführliche Beschreibung findet.[1]) Das zur Zusammenstellung des Spektrographen verwendete Wahnschaffspektrometer ist eine genaue Kopie desjenigen, dessen Objektive für die Physikalisch-Technische Reichsanstalt von Herrn Geheimrat Lummer berechnet

1) H. Senftleben, a. a. O. S. 972.

worden sind.[1]) Das Objektiv der Kamera ist ein Fernrohrobjektiv von 12 cm Durchmesser mit einer Brennweite von 160 cm. Das Plangitter von Michelson, das seinerzeit zum Teil aus Mitteln der Jagor-Stiftung angeschafft wurde, hat bei 600 Strichen auf 1 mm eine geteilte Fläche von $8{,}5 \times 4{,}5$ cm. Das theoretische Auflösungsvermögen bei unendlich schmalem Spalt ist in der benutzten dritten Ordnung ca. 150 000.

Magnetfeld. Zur Erzeugung des Magnetfeldes diente der schon von Senftleben benutzte Halbringelektromagnet, dessen Feld in der bei Geissler[2]) angegebenen Weise durch Induktion auf eine um 180° gedrehte Spule ausgemessen wurde. Da das Feld bei dem durch den Ofen bedingten Polabstand von 14 cm inhomogen war, wurde die Feldstärke an mehreren Punkten zwischen den Polen gemessen und $\int R_0\, dl$ graphisch ausgewertet. Nach Einbau des Ofens wurde durch Messung der magnetischen Drehung in CS_2 festgestellt, daß das Feld durch den Ofen nicht verändert war.

Ofen. Der Ofen bestand aus einem 50 cm langen Messingrohr von 10 cm Durchmesser und 5 mm Wandstärke, auf das zwei durch mit Wasserglas getränkten Asbest isolierte Heizwicklungen aus Konstantandraht gefegt waren. Die zur Durchsicht dienenden Öffnungen waren mit Glasplatten, die Enden mit Aluminiumplatten verschlossen. Die Temperatur im benutzten Teil des Ofens war auf 0,2° gleichmäßig und konstant.[3]) Zur Messung diente ein an den Siedepunkten von Wasser, Naphtalin (218,0°), Benzophenon (305,9°) und Schwefel (444,5°) geeichtes Silber-Konstantanthermoelement.

Natriumrohre. Die Natriumrohre waren an den Enden kugelig aufgeblasene Rohre aus Jenaer Glas 59^{III} oder Pyrexglas. Diese Glassorten werden von Na-Dampf am wenigsten angegriffen. Durch die Wirkung des Na-Dampfes gebräunte Rohre können durch vorsichtiges Erhitzen mit dem Bunsenbrenner wieder aufgehellt werden. Die Füllung der Rohre erfolgte in der

1) Vgl. O. Lummer, Optik in Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik 2. S. 180. 10. Aufl. 1909.

2) E. Geissler, Dissert. Breslau. 1919.

3) Die Ausgleichung des zuerst beträchtlichen Temperaturgefälles in der Achse wurde durch Umwickeln eines 10 cm langen Stückes an beiden Enden mit Asbestschnur erreicht.

von Dunoyer[1]) angegebenen Weise. Das Na wird durch Erhitzen im Vakuum von Wasserstoff und leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen befreit. Die Einführung in das Versuchsrohr erfolgt durch Destillation bei niedrigerer Temperatur, so daß schwerer flüchtige Beimengungen zurückbleiben. Mindestens die Reinigungstemperatur muß höher als die Versuchstemperatur sein. Das Vakuum war dabei höher als 10^{-5} mm Hg. Hg-Dampf wurde durch Ausfrieren mit CO_2-Äthergemisch ferngehalten.

Gang eines Versuchs. Tab. 1 gibt Aufschluß über den Gang eines Versuchs und zeigt die erreichte Konstanz. Die

Tabelle 1.

22. I. 1921

Methode: Savartsche Platte. Spaltbreite: 0,05 mm.
Na-Rohr: Länge 7,1 cm, gefüllt mit dreimal destilliertem Na (Kahlbaum).

Nr. der Aufnahme	χ	Zeit	Heizstrom Amp.	Thermoelement MV.	Temperatur °C.	Magnetstrom Amp.
		8^{45} bis 12^{00}	2,35			
		12^{05}	2,35	11,78	255,8	
		12^{10}	2,35	11,88	257,7	
		12^{15}	2,35	11,94	260,6	
		12^{20}	2,35	11,96/7	261,0	
		12^{25}	2,35	11,97/8	261,2	
		12^{30}	2,35	11,98/7	261,2	11,00
Platte 45 a) obere Aufnahme	20°	12^{35}	2,35	11,98	261,3	11,00
		12^{40}	2,35	11,98	261,3	11,00
		12^{45}	2,35	11,98/7	261,2	11,00
		12^{50}	2,35	11,98	261,3	11,00
	20°	12^{55}	2,35	11,98	261,3	11,00
b) untere Aufnahme		1^{00}	2,35	11,98	261,3	11,00
		1^{05}	2,35	11,98/7	261,2	11,00
		1^{10}	2,35	11,98	261,3	11,00
		1^{15}	2,35	11,98	261,3	11,00
		1^{15} bis 2^{00}	2,20			
		2^{00}	2,20	10,61	235,9	
		2^{10}	2,20	10,63	236,3	
Platte 46 a) obere Aufnahme	15°	2^{15}	2,20	10,64	236,5	11,00
		2^{20}	2,20	10,64	236,5	11,00
		2^{25}	2,19	10,65	236,7	11,00
		2^{30}	2,20	10,64	236,5	11,00
	15°	2^{35}	2,20	10,64	236,5	11,00
b) untere Aufnahme		2^{40}	2,19	10,65	236,7	11,00
		2^{45}	2,20	10,64	236,5	11,00
		2^{50}	2,19	10,65	236,7	11,00
		2^{55}	2,20	10,64	236,5	11,00
		3^{00}	2,20	10,64	236,5	11,00

1) L. Dunoyer, Le Radium IX. S. 1. 1912.

Ausmessung der Platten erfolgte in genau derselben Weise wie bei Senftleben[1]) mit der Teilmaschine oder dem Hartmannschen Mikrophotometer.

Ergebnisse. In Übereinstimmung mit Senftleben zeigen meine Versuche, daß bei unvollkommener Auflösung nur die Savartsche Platte, bei hohen Dampfdrucken auch gekreuzte Nicols, zuverlässige Resultate liefern. Aus Tab. 2 folgt die Unabhängigkeit der mit der Savartschen Platte erhaltenen Resultate von der Spaltbreite d. h. vom Auflösungsvermögen. Zur

Tabelle 2.[2])

Platten-Nr.	Temperatur abs.	χ	Spalt	δ_{D_1} in Å.	δ_{D_2} in Å.
19	(ca. 583)	30°	5	1,66	2,12
			2,5	1,66	2,06
20	(ca. 583)	40°	3	1,27	1,70
			6	1,22	1,70
28	509,3	10°	5	0,571	0,723
			2,5	0,583	0,727
33	522,3	15°	20	0,620	0,819
			10	0,623	0,800
			3	0,626	0,803
31	538,0	15°	5	0,886	1,197
			2	0,886	1,187
27	559	30°	5	0,944	1,190
	560		3	0,968	1,262
37	622,5	50°	10	2,16	2,87
	623,4	51°	5	2,12	2,88

Prüfung, ob die Annahmen, daß $\frac{\varrho}{\nu_0\sqrt{4\mu^2+\nu'^2}} < 1$ und $\nu'^2 \ll \mu^2$ ist (vgl. S. 208), berechtigt sind, muß ν' bekannt sein. Für den vorliegenden Zweck genügt es, aus Messungen der „Linienbreite" auf photographischen Aufnahmen mit Hilfe einer von Voigt[3]) angegebenen Formel ν' der Größenordnung nach zu berechnen. Es ergab sich bei 620° bzw. 687° abs. eine

1) H. Senftleben, a. a. O. S. 978.

2) Bei den Aufnahmen 19 u. 20 in Tab. 2, 21 in Tab. 4 und 9 u. 13 in Tab. 6, die zur ersten Orientierung dienten, war die Temperatur ihrer absoluten Größe nach nicht genau bekannt, ihre Gleichmäßigkeit und Konstanz ebenso wie bei den späteren Aufnahmen. — Die Spaltbreite ist in allen Tabellen in Hundertstel Millimeter angegeben.

3) W. Voigt, Magneto- und Elektrooptik. S. 140. Leipzig 1908.

„Linienbreite“ von 0,58 Å. für D_1 und 0,85 Å. für D_2 bzw. 2,4 Å. und 3,8 Å. Mit Hilfe der bei diesen Temperaturen vorhandenen ϱ-Werte, die nur der Größenordnung nach bekannt zu sein brauchen und deshalb zunächst ohne Rücksicht auf die genaue Gültigkeit der Formeln berechnet werden können, ergibt sich ν' von der Größenordnung 10^7. δ ist stets von der Größenordnung 1 Å., also $\mu \sim 10^{13}$, so daß in der Tat ν' neben μ zu vernachlässigen ist. $\frac{\varrho}{\nu_0 \sqrt{4\mu^2 + \nu'^2}}$ ergibt sich mit $\varrho \sim 10^{25}$ von der Größenordnung 10^{-2}.

Die Formeln (3) und (4) geben die Unsymmetrie des Effektes in bezug auf den Linienschwerpunkt quantitativ wieder. Leider läßt sich dies nicht bei den höchsten Dampfdichten nachweisen, bei denen die Korrektur und auch die beobachtete Unsymmetrie am größten ist. Schon bei mittleren Dampfdichten rücken die inneren Versetzungsstellen einander so nahe, daß das Bild undeutlich und nicht mehr sicher ausmeßbar wird (vgl. Fig. 3, Taf. I). Tab. 3 gibt als Beispiel das Resultat von Platte 30, die bei der höchsten Dampfdichte aufgenommen ist, bei der die Messung zwischen den Linien noch mit Sicherheit möglich war.

Tabelle 3.

Platte 30, Aufnahme a. Temperatur: 583,6 abs.
$\chi = 30°$ $R_0 l = 9300$

	δ außen	δ innen	ϱ außen nach Formel (1) und (2)	ϱ innen nach Formel (1) und (2)	ϱ außen nach Formel (3) und (4)	ϱ innen nach Formel (3) und (4)
D_1	1,540	1,751	$40 \cdot 10^{22}$	$52 \cdot 10^{22}$	$37{,}1 \cdot 10^{22}$	$34{,}2 \cdot 10^{22}$
D_2	2,035	2,21	$80 \cdot 10^{22}$	$94 \cdot 10^{22}$	$76{,}7 \cdot 10^{22}$	$78{,}5 \cdot 10^{22}$

Zur Berechnung der ϱ-Werte wurden nur die durch Summation erhaltenen Formeln verwendet. Die Korrektur ist im allgemeinen für die außen gemessenen Werte klein. Bei dem oben gegebenen Beispiel ist ϱ bereits größer als der größte von Senftleben gemessene Wert, die Korrektur für die außen gemessenen Werte aber noch unterhalb der Größe des möglichen Fehlers, so daß für Senftlebens Resultate die Korrektur unwesentlich ist. Bei meinen Messungen ist bei den größten Dampfdichten der Wert von ϱ noch etwa 15mal größer; die Korrektur übersteigt dort die Fehlergrenzen be-

trächtlich; sie beträgt maximal etwa 20 Proz. bei D_1 und etwa 10 Proz. bei D_2.

Die Konstanz der so erhaltenen ϱ-Werte bei variiertem χ zeigen Tab. 4 u. 5 für Savartsche Platte und gekreuzte Nicols; die Abweichungen bleiben durchweg unter der Fehlergrenze.

Tabelle 4. Savartsche Platte.

Platten-Nr.	Temperatur abs.	χ	$\varrho_{D_1} \cdot 10^{-22}$	$\varrho_{D_2} \cdot 10^{-22}$	$\frac{\varrho_{D_2}}{\varrho_{D_1}}$
21	(ca. 583)	40°	46,7	101	2,16
		10	46,0	97,2	2,11
29	530,3	20	4,35	9,00	2,07
		10	4,45	8,70	1,96
34	548,1	30	11,5	23,2	2,02
		15	10,9	22,6	2,06
30	583,6	50	37,5	77,5	2,06
		30	37,1	76,7	2,07
36	593,2	50	57,5	117	2,04
		30	56,2	113	2,01
49	601,1	50	66,0	131	1,99
		40	61,7	131	2,12
50	601,1	50	69,5	136	1,96
		30	63,8	128	2,01
25	628,0	60	156	336	2,16
		40	158	334	2,12
54	555,9	30	12,0	25,1	2,09
		20	12,2	25,9	2,12
55	613,7	50	95,5	187	1,96
		30	91,8	196	2,14
56	613,2	40	69,8	138	1,98
		30	68,0	137,5	2,02
40	554,6	30	8,60	16,9	1,97
		20	7,66	15,8	2,06
41	591,6	40	31,2	65,0	2,08
		20	30,6	62,3	2,05
42	625,7	50	82,0	173	2,11
		30	80,1	168	2,10

Tabelle 5. Gekreuzte Nicols.

Platten-Nr.	Temperatur abs.	χ	$\varrho_{D_1} \cdot 10^{-22}$	$\varrho_{D_2} \cdot 10^{-22}$	$\frac{\varrho_{D_2}}{\varrho_{D_1}}$
58	619,5	270°	133	245	1,84
		180°	132	237	1,79
		90°	123	240	1,95
		60°	119	250	2,10
57	680,4	360°	620	1290	2,08
		270°	580	1230	2,12
		180°	633	1260	2,00
		90°	570	1200	2,10

Tab. 6 zeigt sehr deutlich das bereits von Senftleben[1]) festgestellte Wachsen von ϱ mit steigendem χ beim Quarzdoppelkeil, das nach seinen Untersuchungen auf mangelnder Auflösung der Spektralanordnung beruht.

Tabelle 6. Quarzdoppelkeil.

Platten-Nr.	Temperatur abs.	χ	$\varrho_{D_1} \cdot 10^{-22}$	$\varrho_{D_2} \cdot 10^{-22}$	$\frac{\varrho_{D_2}}{\varrho_{D_1}}$
9	(ca. 583)	160°	84	224	2,67
Spalt 0,05 mm		130°	82	218	2,66
		124°	92	225	2,45
		116°	89	214	2,40
		102°	94	218	2,32
		88°	86	200	2,33
		82°	98	204	2,08
		73°	83	184	2,22
		60°	80,5	163	2,04
		35°	70	134	1,92
		30°	55	112	2,04
13	(ca. 583)	119°	76	222	2,92
Spalt 0,05 mm		105°	76	208	2,74
		90°	81	196	2,42
		75°	80	194	2,42
		61°	76	176	2,32
		46°	66	150	2,27
		31°	56	122	2,18

Reproduzierbarkeit der ϱ-Werte, Kontrollversuche. Die Resultate meiner Messungen sind in Tab. 7 und in Fig. 4 durch • (Savartsche Platte) und o (gekreuzte Nicols) wiedergegeben. Die absolute Reproduzierbarkeit der ϱ-Werte geht am besten aus dem Zusammenschluß der einzelnen Punkte zu einer glatten Kurve in der Figur hervor, in der als Ordinaten $\lg(\varrho \cdot 10^{-22})$, als Abszissen $\frac{1}{T} \cdot 10^3$ eingetragen sind. Es sei auch auf die gute Übereinstimmung der Resultate der Platten 28 und 46, sowie 25 und 48 hingewiesen. Gleichzeitig sieht man aus der Figur, daß die mit der Savartschen Platte und die mit gekreuzten Nicols erhaltenen Werte sich ohne weiteres aneinander anschließen, die Resultate also von der Meßmethode unabhängig sind. Die einzelnen Werte sind mit sechs verschiedenen Rohren erhalten worden; dabei wurden die Aufnahmen, bei jedem Rohr bei höheren und tieferen

1) H. Senftleben, a. a. O. S. 988.

Tabelle 7.

Platt.-Nr.	Temp abs.	Spalt	χ	$R_0 l$ (Rohrnummer)	δ_{D_1}	δ_{D_2}	$\varrho_{D_1} \cdot 10^{-22}$	$\varrho_{D_2} \cdot 10^{-22}$	$\frac{\varrho_{D_2}}{\varrho_{D_1}}$
28a	509,3	5	10°	9300	0 571	0,723	1,96	3,75	1,91
b		2,5		(27)	0,573	0,727			
33a	522,3	20	15°	9150	0,620	0,819	3,34	6,43	1,93
b		10		(31)	0,623	0,800			
c		3			0,626	0,803			
29a	530,3	5	10°	9300	0,904	1,175	4,40	8,85	2,01
b			20°	(27)	0,625	0,839			
31a	538,0	2	15°	9150	0,886	1,187	6,54	13,8	2,11
b		5		(31)	0,886	1,197			
34a	548,1	5	30°	9150	0,827	1,096	11,20	22,9	2,04
b			15°	(31)	1,164	1,587			
27a	559,5	5	30°	9300	0,944	1,190	15,0	28,2	1,88
b		3		(27)	0,968	$1,26_2$			
35a	569,9	5	30°	9150	1,128	1,502	21,5	44,2	2,05
b		5		5510 (31)	0,893	1,178			
30a	583,6	5	30°	9300	1,540	2,035	37,3	77,1	2,07
b			50°	(27)	1,190	1,580			
36a	593,2	5	30°	9150	1,998	2 46	56,8	115	2,03
b		5	50°	(31)	1,467	1,920			
50a	601,1	5	50°	3950	1,042	1,352	66,6	132	1,98
b		5	30°	(50)	1,304	1,700			
26a	613,0	6	40°	8750	2,12	2.85	95,6	213	2,22
b	615,5		60°	(26)	$1,88_6$	2 48	117	241	2,06
58	619,5	5	90°	8600	1,56	2,00	127	243	1,91
a			180°	(45)	1,12	1,39			
			270°		0,915	1,15			
b			60°		1,90	2,51			
37a	622,9	5	50°	9150	2,12	2,83	119	258	2,16
b		10	51°	(31)	2,16	2,87			
25a	628,0	6	40°	8850	2,67	3,48	157	335	2,14
b		6	60°	(25)	2 24	2,96			
48a	628,1	10	50°	8850	2,47	3,20	154	324	2,10
b				(48)	2,45	3,21			
52	637,7	10	50°	3950 (50)	1,818	$2,34_2$	200	398	1,99
43	648,0	5	50°	9300 (27)	3,50	4,39	277	574	2,07
38	649,1	5	50°	9300 (27)	3,54	4,16	258	509	1,97
57	680,4	5	90°	9150 (31)	1,40	1,11	600	1240	2,07
			180°		1,00	0,79			
			270°		0,80	0,61			
			360°		0,82	0,54			
61	694,5	5	180°	8850 (48)	3,18	3,98	911	1810	1,99
			270°		2,58	3,20			
			260°		2,25	2,86			

Temperaturen abwechselnd gemacht, so daß also zwischen zwei Aufnahmen mit demselben Rohr bei niedriger Temperatur fast immer eine Aufnahme bei höherer Temperatur liegt. Die Schichtlänge ist ohne jeden Einfluß auf das Resultat, d. h. es besteht die von der Theorie zwischen χ und $R_0 l$ geforderte Proportionalität. Allerdings ist die Variation nicht sehr groß;

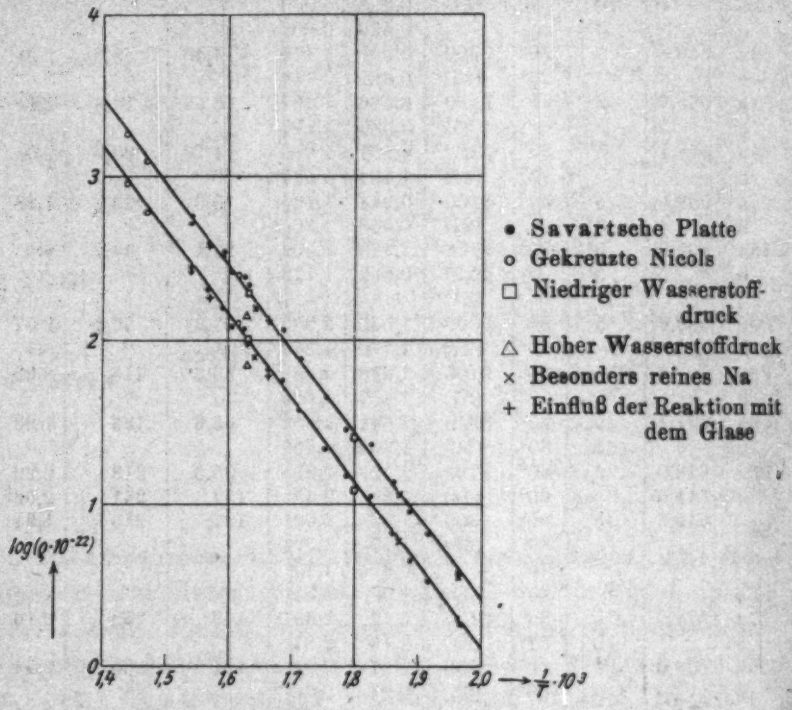


Fig. 4.

das kürzeste Rohr ist 3,5 cm, das längste 7,6 cm lang. Die Rohre, die zu diesen Messungen benutzt worden sind, sind alle in der angegebenen Weise hergestellt worden. Es wäre also immerhin möglich gewesen, daß die Übereinstimmung der Resultate auf dem gleichmäßigen Vorhandensein von Fehlerquellen bei den gleichartigen Rohren beruht. Zwei solche Fehlerquellen sind denkbar, von denen eine nur sehr schwer, die andere überhaupt nicht auszuschalten ist: 1. das Vorhandensein geringer Mengen von Verunreinigungen im Natrium, 2. die Reaktion mit der Gefäßwand.

Zu 1. Die völlige Entfernung des Wasserstoffs aus dem Natrium ist zwar prinzipiell möglich, stößt praktisch aber auf sehr große Schwierigkeiten. In meinen Rohren ist sie sicher nicht vollkommen durchgeführt, wenn auch der Wasserstoffdruck, der sich beim Erhitzen des Rohres herausbildet, nicht groß ist. Ein Versuch, bei dem ein an das Mc Leodmanometer angeschlossenes Rohr mit in der gewöhnlichen Weise hineindestilliertem Natrium in dem Ofen auf etwa 350° C. erhitzt wurde, zeigte, daß mit Gasdrucken von *maximal* einigen Hundertel Millimeter zu rechnen ist. Daß so geringe Drucke eine Verfälschung des ϱ-Wertes ergeben, war nach den Versuchen von Füchtbauer[1]) und seinen Mitarbeitern nicht zu erwarten, es lag jedoch durchaus im Bereich des Möglichen, daß die zwischen Na und H_2 sich abspielende chemische Reaktion nicht ohne Einfluß war. In diesem Falle war zu erwarten, daß bei Vergrößerung des H_2-Druckes eine Änderung der ϱ-Werte eintritt. Ich habe deshalb einige Aufnahmen mit wasserstoffgefüllten Rohren gemacht. Der Wasserstoff wurde elektrolytisch entwickelt, mit P_2O_5 getrocknet und dann zur Reinigung durch ein auf ca. 350° erhitztes Gefäß geleitet, in dem sich etwas metallisches Natrium befand, so daß der Wasserstoff eine Natriumdampfsäule von 20 cm Höhe durchströmte. Ein Rohr wurde mit Wasserstoff von 2,2 mm und eines mit solchem von 50 mm Hg-Druck bei Zimmertemperatur gefüllt. Tab. 8 zeigt

Tabelle 8.

Platt.-Nr.	Temp. abs	Wasserstoffdr.	Spalt 0,01 mm	χ	$R_0 l$	δ_{D_1}	δ_{D_2}	$\varrho_{D_1} \cdot 10^{-22}$	$\varrho_{D_2} \cdot 10^{-22}$	$\frac{\varrho_{D_1}}{\varrho_{D_2}}$
53b	555,2		5	20°	10200	1 141	1,488	12,4	25,3	2,04
	4,25									
54a	555,9		5	30°	7450	0,762	1,635	12,1	25,5	2,11
b	97			20°		0,950	1,280			
55a	618,7		5	50°	10200	2,065	2 635	93,6	191	2,09
b	4,7			30°		2,65	3,45			
55a	618,2		5	40°	7450	1,640	2,12	68,9	137,7$_5$	8,00
b	107			30°		1,887	2,45			

die erhaltenen Resultate, die in Fig. 4 als □ (niedriger Wasserstoffdruck) bzw. △ (hoher Wasserstoffdruck) eingetragen

1) Chr. Füchtbauer u. W. Hofmann, Ann. d. Phys. 43. S. 96. 1914.

sind. Nur die Aufnahme bei hohem Druck und hoher Temperatur zeigt eine Abweichung von ca. 30 Proz. nach unten, die anderen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Worauf die Abweichung beruht, bedarf noch einer besonderen Untersuchung, für die vorliegenden Versuche ist sie ohne Belang, da der bei dieser Aufnahme vorhandene Wasserstoffdruck von 100 mm sicher 1000 mal größer als der bei den eigentlichen Messungen ist, und schon bei dem kleineren Druck von 4,4 mm keine Abweichung mehr erkennbar ist. Die Versuche mit wasserstoffgefüllten Rohren ergeben also, daß die Messungen durch den Wasserstoffgehalt des Natriums nicht verfälscht sind.

Die zweite Möglichkeit von Verunreinigungen besteht in der Beimengung von Stoffen irgendwelcher Art, die eine ähnliche Flüchtigkeit wie Na besitzen, etwa schwerflüchtige Kohlenwasserstoffe. Um sicherzustellen, daß die Resultate dadurch nicht meßbar verfälscht sind, wurde ein Rohr mit Na gefüllt, das von Kahlbaum im Glasrohr eingeschmolzen bezogen wurde. Das Na wurde in dies Rohr mittels dreimaliger Destillation eingeführt. Tab. 9 gibt die erhaltenen Resultate,

Tabelle 9.

Platt.-Nr.	Temp. abs.	Spalt 0,01 mm	χ	$R_0 l$	δ_{D_1}	δ_{D_2}	$\varrho_{D_1} \cdot 10^{-22}$	$\varrho_{D_2} \cdot 10^{-22}$	$\frac{\varrho_{D_1}}{\varrho_{D_2}}$
46a	509,5	5	15°	8600	0,442	0,576	1,84	3,49	1,90
b					0,458	0,582			
45a	534,3	5	20°	8600	0,691	0,918	5,80	11,60	2,00
b					0,698	0,915			
47a	608,4	5	40°	8600	1,862	2,44	77,1	156	2,03
b					1,872	2,42			

die in der Fig. 4 als × eingezeichnet sind. Die Übereinstimmung ist vollkommen, so daß nicht anzunehmen ist, daß die Resultate durch Verunreinigungen des Na verfälscht sind.

Zu 2. Der Einfluß der Reaktion mit der Gefäßwand, die sich in der Bräunung des Glases äußert, war von vornherein nicht sicher abzuschätzen. Es konnte allerdings angenommen werden, daß, so lange noch metallisches Natrium im Rohr vorhanden ist, keine merkliche Erniedrigung des Dampfdrucks stattfindet. Jedenfalls muß die Erniedrigung größer werden, wenn man die abströmende Menge vergrößert. Das läßt sich sehr einfach dadurch ausführen, daß man in einen Ansatz des Rohres

Glasscherben einfüllt, wodurch die absorbierende Oberfläche stark, das Volumen nur wenig verändert wird. Die Gesamtoberfläche des Glases in dem zu diesem Versuch benutzen Rohre war etwa sechsmal, das Volumen nur wenig vergrößert. Bei den Versuchen wurden die Glasscherben im Ansatz vollkommen gleichmäßig gebräunt, so daß also sicher die ganze Oberfläche wirksam gewesen ist. Tab. 10 zeigt die Resultate, die in der

Tabelle 10.

Platt.-Nr.	Temp. abs.	Spalt 0,01 mm	χ	$R_0 l$	δ_{D_1}	δ_{D_2}	$\varrho_{D_1} \cdot 10^{-22}$	$\varrho_{D_2} \cdot 10^{-22}$	$\frac{\varrho_{D_1}}{\varrho_{D_2}}$
49a	601,1	5	40°	7650	1,598	2,085	63,8	131	2,05
b			50°	7650	1,431	1,859			
51	637,7	10	50°	7650	2,46	8,22	179,5	382	2,13

Fig. 4 als + eingetragen sind. Wie man sieht, liegt kein Grund zu der Annahme vor, daß durch das Verschwinden von Na an der Gefäßwand der Dampfdruck meßbar verkleinert wird.

Schließlich sei noch ein weiterer Punkt besprochen, in dem die Resultate streng genommen nicht frei von Einflüssen der Versuchsanordnung sind. Na-Dampf gibt schon bei sehr kleinen Dampfdichten gut sichtbare Resonanzstrahlung. Das Auftreten der Resonanz bedeutet nach der Bohrschen Theorie das Vorhandensein einer Anzahl von Atomen, die nicht im Normalzustand sind; diese Anzahl ist abhängig von der einfallenden Lichtintensität. Bei konstant gehaltener Gesamtzahl der Atome ist also auch die Zahl der Atome im Normalzustand abhängig von dieser Intensität. Theoretisch ist die Größe der Magnetorotation proportional der Zahl der unerregten Atome, also streng genommen abhängig von der Intensität des einfallenden Lichtes der Wellenlängen der D-Linien; unter den Versuchsbedingungen ist jedoch zu erwarten, daß die Lichtintensität keinen merklichen Einfluß hat, da die Zahl der erregten Atome bei den praktisch in Frage kommenden Lichtintensitäten nur ein unbedeutender Bruchteil der Gesamtzahl ist.[1]) Daß dies in der Tat der Fall ist, zeigt folgender Versuch. In den Strahlengang wurde hinter den Analysator ein mit Na gefülltes, evakuiertes Rohr eingeschaltet,

1) Vgl. R. Ladenburg, Zeitschr. für Physik 4. S. 451. 1921.

das mit einem Bunsenbrenner geheizt werden konnte. Unmittelbar aufeinanderfolgende Aufnahmen, bei denen abwechselnd das D-Licht ungeschwächt und durch das vorgeschaltete Rohr ausgelöscht war, ergaben keinerlei Unterschied (vgl. Tab. 11). Tatsächlich ist also die Magnetorotation innerhalb der Meßgenauigkeit unabhängig von der Intensität des Lichtes von den Wellenlängen der D-Linien.

Tabelle 11.

Platt.-Nr.	Temp. abs.	Spalt 0,01 mm	χ	$R_0 l$	δ_{D_1}	δ_{D_2}	$\varrho_{D_1} \cdot 10^{-22}$	$\varrho_{D_2} \cdot 10^{-22}$	$\frac{\varrho_{D_2}}{\varrho_{D_1}}$
48a	628,1	10	50°	8850	2,47	3,20	155	324	2,09
b					2,45	3,20	154	324	2,10
c					2,45	3,21	154	326	2,12

Abhängigkeit von der Temperatur des gesättigten Dampfes. Der maximale Fehler der ϱ-Werte ergibt sich aus den Fehlern von χ (1 Proz.), R_0 (1 Proz.), δ (2—4 Proz.), l (1 Proz). zu 7 bis 11 Proz. Die erhaltenen Werte von $\log \varrho$ lassen sich innerhalb dieser Genauigkeit als Funktion von $1/T$ im Temperaturbereich von 509° bis 694° abs. durch eine gerade Linie darstellen (vgl. Fig. 4). Die graphisch gewonnenen Formeln lauten

$$\log \varrho_1 = -\frac{5130}{T} + 32{,}36\,,$$

$$\log \varrho_2 = -\frac{5130}{T} + 32{,}66\,.$$

Der Mittelwert von ϱ_2/ϱ_1 ergibt sich zu $2{,}03 \pm 0{,}09$ unabhängig von der Temperatur. Dies Resultat steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Beobachter, die mit anderen Methoden und unter anderen Verhältnissen gewonnen sind.[1])

Nach der klassischen Dispersionstheorie sowohl wie nach der Quantentheorie und in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Füchtbauer und seinen Mitarbeitern[2]) ist zu er-

1) Zusammenstellung bei R. Ladenburg, Zeitschr. f. Phys. 4. S. 469. 1921.

2) Die Arbeiten von Chr. Füchtbauer u. H. Bartels, Zeitschr. f. Phys. 4. S. 337. 1921 und H. Bartels, Ann. d. Phys. 65. S. 143. 1921 sind erst nach Abschluß meiner Messungen erschienen.

warten, daß $\mathfrak{N}$ proportional der Zahl der Atome

$$N = N_0 \frac{p}{760} \cdot \frac{278}{T}$$

ist, wo $N_0 = 2{,}71 \cdot 10^{19}$ und p der Druck ist. Setzt man also $\mathfrak{N}_1 + \mathfrak{N}_2 = \mathfrak{N} = xN$, so kann man aus $\varrho = 4\frac{\pi e^2}{m}\mathfrak{N}$ den Dampfdruck bis auf den unbekannten Faktor x berechnen. Aus der so gewonnenen relativen Dampfdruckkurve läßt sich vermittels der Clausius-Clapeyronschen Gleichung die Verdampfungswärme l des Natriums berechnen. Setzt man $l = l_0' - (\bar{c}_n - c_p)T$, wo $\bar{c}_n$ die als konstant angenommene spezifische Wärme des Kondensats bei konstantem Druck, c_p die des Dampfes ist, so erhält man

$$l = 26000 - 2{,}34\,T.$$

Für die Verdampfungswärme l_0 beim absoluten Nullpunkt ergibt sich dann[1])

$$\underline{l_0 = 25900 \text{ cal}}$$

mit einer Genauigkeit von ca. 2 Proz. Dieser Wert ist beträchtlich größer als der von Born[2]) aus den Dampfdruckmessungen von Gebhardt berechnete Wert 20300. Bei Kenntnis des Natriumdampfdruckes kann der Faktor x berechnet werden. Zur Zeit des Abschlusses der hier mitgeteilten Messungen waren Dampfdruckmessungen von Gebhardt, Hackspill und v. Wartenberg[3]) bekannt, die jedoch nicht genügend zuverlässig erschienen, so daß eine Berechnung von x aus ihnen nicht möglich war. Aus Messungen von F. Huber und W. Zisch im Kaiser Wilhelms-Institut für physikalische Chemie, mit denen die Hackspillschen in leidlicher Übereinstimmung stehen, ergibt sich der Faktor $x = 1$ mit einer Genauigkeit von 2 bis 3 Proz. In der Sprache der Dispersionstheorie heißt das, *daß die Zahl der Dispersionselektronen, die an der Absorption beider D-Linien beteiligt sind, gleich der Zahl*

---

1) Hierzu und für das Folgende vgl. R. Ladenburg u. R. Minkowski, Zeitschr. f. Phys. 6. S. 153. 1921.

2) M. Born, Verh. d. D. Phys. Ges. 1919.

3) A. Gebhardt, Verh. d. D. Phys. Ges. S. 186. 1905; Dissert. Erlangen 1904; C. Hackspill, Compt. rend. 154. S. 877. 1912; v. Wartenberg, Zeitschr. f. Elektrochemie S. 443. 1914.

der vorhandenen Na-Atome ist.[1]) Bei quantentheoretischer Deutung lassen sich daraus Schlüsse über die Zerfallswahrscheinlichkeit des Na im Resonanzzustande und über die Verhältnisse der statistischen Gewichte der Quantenzustände ziehen, die bereits a. a. O. veröffentlicht sind.

Hrn. Prof. Dr. Ladenburg möchte ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für das lebhafte Interesse, das er dem Fortgang dieser Arbeit entgegenbrachte, und seine vielen wertvollen Anregungen aussprechen. Hrn. Geheimrat Lummer bin ich für die große Liebenswürdigkeit, mit der er die Mittel des Instituts zur Verfügung stellte, und sein stets bewiesenes Wohlwollen zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

---

1) Natrium zeigt im Rot ein Absorptionsbandenspektrum, dessen Intensität auch nach sorgfältigster Reinigung des Na (stundenlanges Erhitzen auf Rotglut im Hochvakuum) nicht herabgesetzt erscheint, im Gegensatz zu den Banden im Grün, die mit fortschreitender Reinigung schwächer werden. Über die Zusammensetzung der Moleküle, deren Vorhandensein das Bandenspektrum anzeigt, kann nichts Endgültiges gesagt werden. Ihre Konzentration dürfte aus verschiedenen Gründen so klein sein, daß das obenstehende Ergebnis bei Berücksichtigung der Meßgenauigkeit ungeändert bestehen bleibt.

(Eingegangen 5. August 1921.)

3. *Die Rotverschiebung der Spektrallinien vom Standpunkt der Newtonschen Physik;* von *Stjepan Mohorovičić.*

Die Rotverschiebung der Spektrallinien können wir aus der Newtonschen Physik ableiten, wenn wir das Licht mit Hrn. E. Lihotzky als Massenpunkt (Lichtquantum?) behandeln.

Im Raume sei nur ein Weltkörper mit der Masse M (Fig. 1) vorhanden; sein Radius sei R. Wenn c die Geschwindigkeit des Massenpunktes P in unendlicher Entfernung bedeutet, dann wird sie in endlicher Entfernnng größer und wir bezeichnen sie mit f. Da das Potential im Außenraum

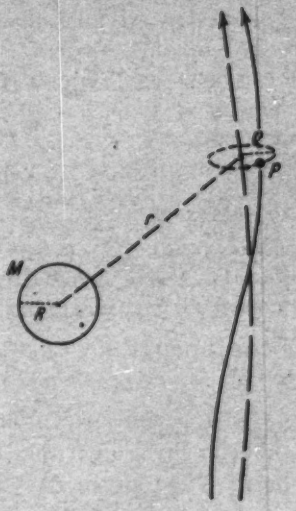


Fig. 1.

$$U = \frac{kM}{r} \tag{1}$$

ist, so findet E. Lihotzky[1]) in erster Annäherung

$$f = c\left(1 + \frac{kM}{rc^2}\right), \tag{2}$$

wo k die Newtonsche Gravitationskonstante ist. Einfachheitshalber werden wir jetzt das polarisierte Licht betrachten. Da der Radius ϱ (Fig. 1) des kleinen Kreises[2]), welchen der Massenpunkt P beschreibt, außerordentlich klein ist, so wird als Lichtstrahl die Bahn des Kreismittelpunktes angenommen, und diese Bahn ist gekrümmt, wie Hr. Lihotzky gezeigt hat. Der Kreismittelpunkt bewegt sich eigentlich mit der Geschwindigkeit c bzw. f, aber der Massenpunkt P beschreibt eine sehr schmale Spirale mit der Geschwindigkeit

1) E. Lihotzky, Zur Frage der Verschiebung der scheinbaren Fixsternorte in Sonnennähe. Physikal. Zeitschr. 1921. S. 69—71.

2) Es ist keine Schwierigkeit, anzunehmen, daß das Licht anders polarisiert (z. B. elliptisch) ist, damit wird die Rechnung nicht komplizierter.

$$(3)\qquad \begin{cases} \bar{c} = \varkappa c, \\ \text{bzw. } \bar{f} = \varkappa f, \end{cases}$$

wo $\varkappa > 1$ eine Konstante bedeutet. Auf der Oberfläche des Weltkörpers M wird die Schwingungszahl

$$(4)\qquad \nu_R = \frac{\bar{f}}{2\varrho\pi}$$

sein, und in unendlicher Entfernung

$$(5)\qquad \nu_\infty = \frac{\bar{c}}{2\varrho\pi}.$$

Daraus und aus (2) und (3) folgt unmittelbar die sehr wichtige Relation

$$(6)\qquad \nu_R = \nu_\infty \left(1 + \frac{kM}{Rc^2}\right),$$

oder mit Rücksicht auf (1):

$$(7)\qquad \nu_R = \nu_\infty \left(1 + \frac{U_R}{c^2}\right)$$

und dies ist genau die Einsteinsche Formel für die Rotverschiebung der Spektrallinien.[1]) Daraus folgt: *wenn sich das Licht von einem Weltkörper gegen den Weltraum ausbreitet, so verschiebt sich seine Farbe mit wachsender Entfernung gegen das rote Ende des Spektrums.* Wird also der Zeit keine absolute Bedeutung gegeben, sondern wird die Zeit mittels Schwingungszahl eines Massenpunktes (Lichtes, Elektrons usw.) gemessen[2]), dann kommen wir ohne weiteres und auch ohne Relativitätstheorie zur Folgerung, daß die Uhr (nur scheinbar) langsamer läuft, wenn sie in der Nähe ponderabler Massen aufgestellt ist.[3])

Zagreb (Jugoslavien), April 1921.

---

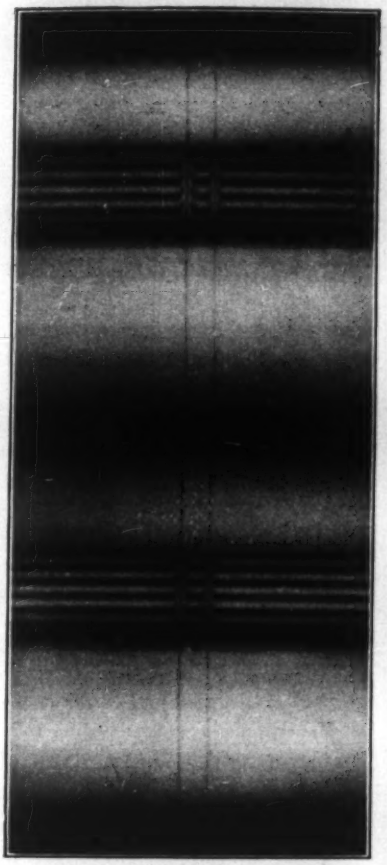
1) A. Einstein, Über die spezielle und die allgemeine Relativitätstheorie. 10. Aufl. S. 89. Braunschweig 1920.

2) Hr. Einstein sagt ausdrücklich (a. a. O. S. 89—90): „Da wir ferner ein Spektrallinien emittierendes Atom als eine Uhr ansehen dürfen, so gilt der Satz: Ein Atom absorbiert bzw. emittiert eine Frequenz, welche vom Potential des Gravitationsfeldes abhängt, in welchem es sich befindet." Dieser Satz ist hier auf Grund der Newtonschen Auffassung abgeleitet.

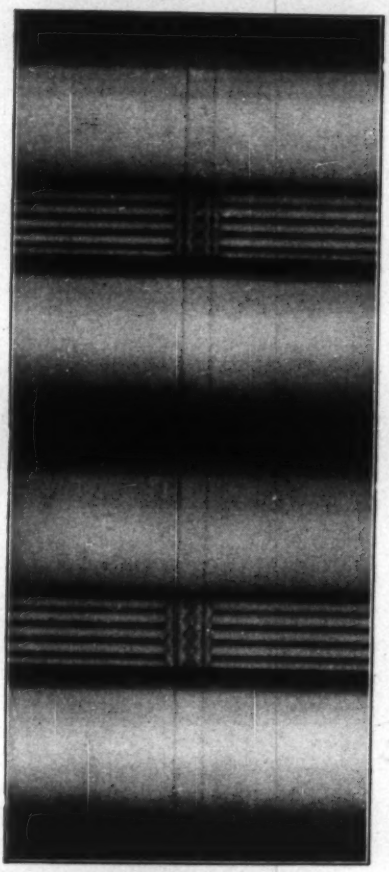
3) A. Einstein, Die Grundlage der allgemeinen Relativitätstheorie. S. 62. Leipzig 1916.

(Eingegangen 3. September 1921.)

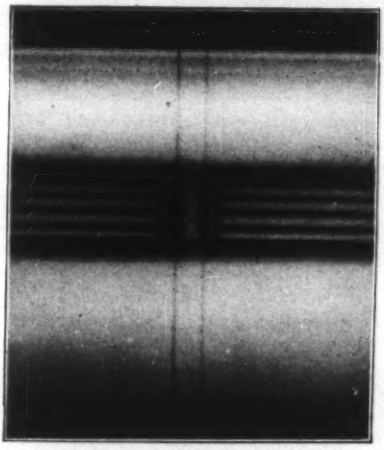
Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.



a Platte 40



b Platte 49



c Platte 51

Fig. 3.

Inhalt.

Seite

1. W. Wien. Über Messungen der Lenardschen Atome und die Dämpfung der Spektrallinien. II 229
2. Gustav Mie. Über die Abklingung der Lichtemission eines Atoms 237
3. K. Everling und A. Wigand. Spannungsgefälle und vertikaler Leitungsstrom in der freien Atmosphäre, nach Messungen bei Hochfahrten im Freiballon 261
4. M. v. Laue. Erwiderung auf Hrn. Lenards Vorbemerkungen zur Seldnerschen Arbeit von 1901 283
5. E. Gehrcke. Linienspektren und innere Quanten 285

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: München, Leopoldstraße 91.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für die verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren sonst möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, des Bands, Seiten- und Jahreszahl anzuführen.

1921. № 20.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 66.

1. *Über Messungen der Leuchtdauer der Atome und die Dämpfung der Spektrallinien. II;* von *W. Wien.*

Die Dauer des Abklingens des Leuchtvorgangs war von mir an den in Kanalstrahlen bewegten Atomen des Wasserstoffs und Sauerstoffs gemessen und hatte zu dem Ergebnis geführt, daß die Abklingungskonstante bei allen gemessenen Linien des Wasserstoffs und Sauerstoffs nahe den gleichen Wert hat und zwar den, der sich aus der klassischen Elektronentheorie für die Dämpfung eines schwingenden Elektrons von der Schwingungszahl der Wasserstofflinie H_α ergibt.

Ich habe nun versucht, meine damaligen Messungen nach verschiedenen Richtungen hin zu ergänzen.

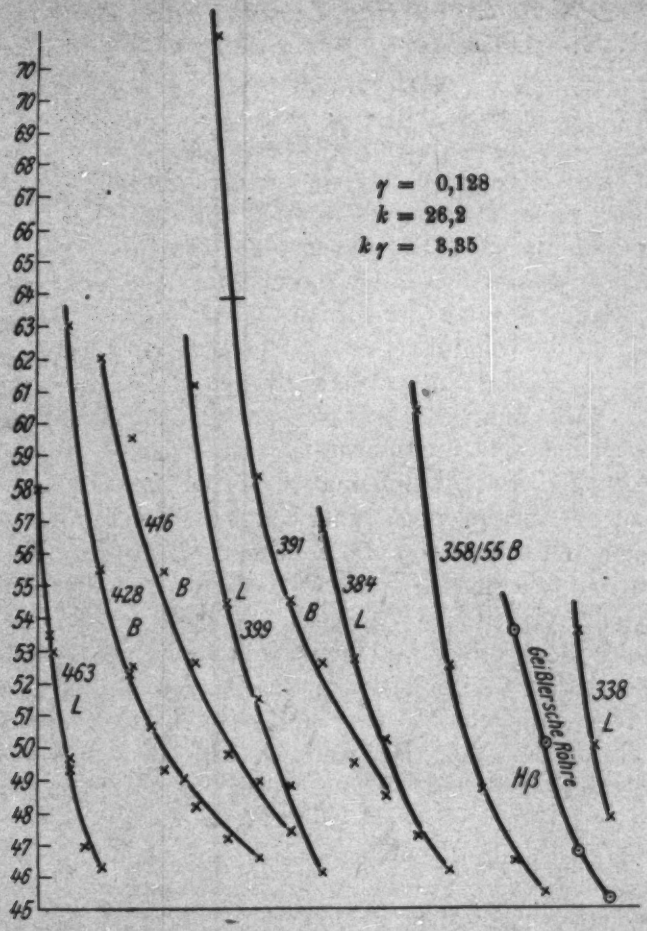
Versuche, die Abklingung noch für andere Spektrallinien zu messen, gelangen nur noch für Stickstoff. Die von mir angewandte Methode dürfte zunächst nur für Gase anwendbar sein, da sich bei Dämpfen Kanalstrahlen von genügender Regelmäßigkeit für so lange Beobachtungsdauern, wie sie infolge der geringen Lichtstärke erforderlich sind, kaum herstellen lassen. Aber auch bei Gasen ist nur dann Aussicht auf Erfolg vorhanden, wenn die bewegten Atome genügend Licht aussenden. Das ist, wie bekannt, bei den Edelgasen nicht der Fall und deshalb war es mir auch trotz langer Bemühungen nicht möglich bei Argon, das aus käuflichem Gas rein dargestellt wurde, eine brauchbare Messung der Dämpfung auszuführen. Hier überwiegt die Intensität des Leuchtens der ruhenden Gasteilchen so sehr, daß diese auch bei wesentlich verringertem Druck fast ebenso stark ist, wie das Leuchten der in das Gas eintretenden bewegten Atome.

Dagegen gelang es bei Stickstoff ähnliche Messungen wie bei Sauerstoff auszuführen.

Abklingen des Leuchtens von Stickstoff.

Die Versuche mit Stickstoff wurden mit demselben Apparat und der gleichen Methode ausgeführt, die in der ersten Mitteilung beschrieben wurde.

Bei den photographischen Aufnahmen zeigten sich nun nicht nur an den Stellen der Stickstofflinien die stark abnehmenden Schwärzungen, sondern auch dort, wo die Kanten der negativen Bandenspektren liegen mußten. Die Schwärzungs-

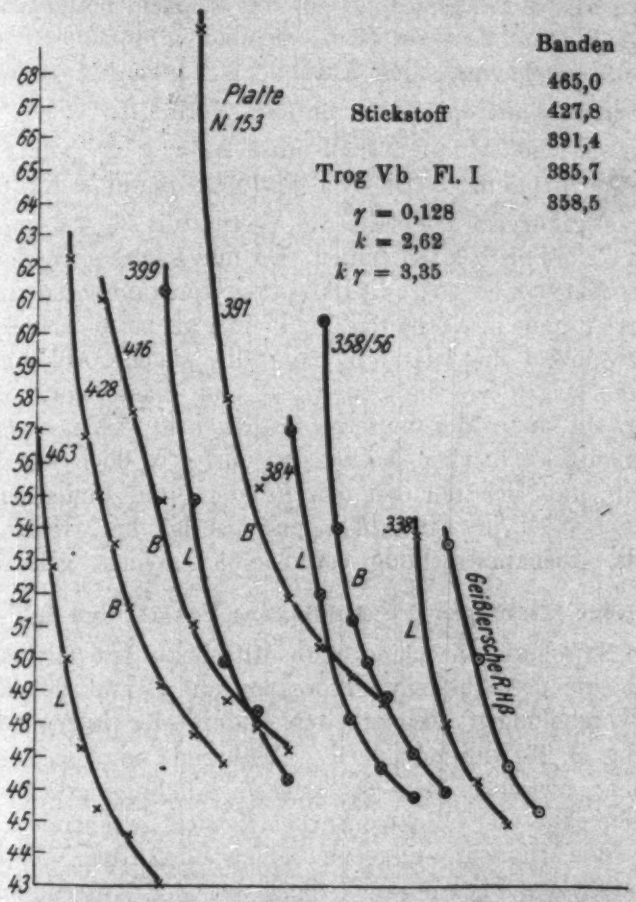


Die Stickstofflinien sind mit *L*, die Banden mit *B* bezeichnet.

Fig. 1.

kurven solcher Aufnahmen zeigt Fig. 1 u. 1a. Während jedoch bei Wasserstoff wie bei Sauerstoff die Schwärzungskurven alle nahe gleich steil abfallen, ist dies bei Stickstoff nicht der Fall. Und zwar sind auf gleiche Schwärzung bezogen, wie man sieht, die Kurven, die den Stickstofflinien 463 $\mu\mu$,

399,5 $\mu\mu$, 384 $\mu\mu$ und 338 $\mu\mu$ entsprechen, steiler als die den Banden 428 $\mu\mu$, 416 $\mu\mu$, 391 $\mu\mu$ zukommen. Nur die Schwärzungskurve, die der Bande 358/56 $\mu\mu$ entspricht, ist ebenso steil wie die der Linien. Vier andere ausgemessene Platten gaben genau dieselben Ergebnisse.



Die Stickstofflinien sind mit *L*, die Banden mit *B* bezeichnet.

Fig. 1a.

Als die Beobachtungen ausgeführt wurden, war es noch nicht bekannt, daß bei den Banden des Stickstoffs überhaupt ein Leuchten der bewegten Teile vorkommt. Inzwischen ist aber von H. Rau[1]) die Dopplerverschiebung bei den nega-

1) H. Rau, Vortrag auf der Physikertagung in Jena 1921.

tiven Stickstoffbanden entdeckt worden. Man kann es wohl als sicher annehmen, daß das Bandenspektrum dem Molekül zuzuschreiben ist und aus den Beobachtungen von Rau geht mit großer Wahrscheinlichkeit hervor, daß die Dopplerverschiebung beim Bandenspektrum des Stickstoffs in demselben Verhältnis kleiner ist, als die Verschiebung bei den Linien, als das Molekül vermöge seiner doppelt so großen Masse im beschleunigenden Kathodenfall geringere Geschwindigkeit erreicht als das Atom, also im Verhältnis $1:\sqrt{2}$.

Nun ist die Dämpfungskonstante $2a = k\gamma v$ (vgl. S. 605 der ersten Mitteilung). Die Konstante $k\gamma$ ergibt sich aus den Schwärzungskurven ungefähr im Verhältnis $1:\sqrt{2}$ bei den Banden kleiner als bei den Linien. Da nun auch v in demselben Verhältnis kleiner ist, so ist die Dämpfungskonstante bei den Stickstoffbanden nahe im Verhältnis 1:2 kleiner als bei den Stickstofflinien, während die letzteren nahe die gleiche Abklingungskonstante zeigen wie die Sauerstoff- und Wasserstofflinien.

Obwohl diese Messungsergebnisse keinen hohen Anspruch auf Genauigkeit machen können, so dürfte es doch von Interesse sein, daß sich nur bei den Banden- und Linienspektren ein Unterschied in der Abklingung gezeigt hat, wenn auch noch die Ausnahmestellung von 358/55 $\mu\mu$ nicht geklärt ist.

Neue Messungen der Abklingung von H_β und H_γ.

Im Anschluß an meine erste Mitteilung hat Hr. G. Mie eine Theorie des Abklingungsvorgangs auf Grund der Bohrschen Vorstellungen ausgearbeitet, die in der folgenden Abhandlung S. 237 mitgeteilt ist. Während mir die Übereinstimmung zwischen der gemessenen Abklingungskonstanten und dem aus der Elektronentheorie sich ergebenden Wert für H_α den Hinweis zu geben schien, daß der Vorstellung der klassischen Theorie auch noch bei der Aussendung der Spektrallinien eine Bedeutung zukommt, hat sich Hr. Mie enger an die Bohrschen Theorie angeschlossen und versucht auf den Mechanismus der Lichterregung näher einzugehen. Vom Standpunkte der Bohrschen Theorie wird man die Mieschen Betrachtungen nicht anders denn als folgerichtig bezeichnen können, wenn auch bei ihnen der Dämpfungskonstante eine mehr sekundäre Bedeutung zukommt als in der klassischen Elektronentheorie.

Die Miesche Theorie ergibt, daß die aus dem Spalt in das hohe Vakuum austretenden Wasserstoffatome nicht sogleich mit der vollen Stärke zu leuchten beginnen. Erst nach einer gewissen Zeit erreichen sie die volle Intensität des Leuchtens und klingen dann allmählich ab. Hieraus geht hervor, daß die Abklingungskurve nicht in ihrem ganzen Verlauf durch eine Exponentialfunktion dargestellt werden kann, daß sie vielmehr zunächst von einer solchen abweichen muß.

Bei meinen ersten Versuchen waren die Beobachtungen absichtlich nicht bis in unmittelbare Nähe des Austrittsspalts geführt, weil dort das ausströmende Gas den Druck erhöhen muß und außerdem das Licht der Kanalstrahlen teilweise durch die Messingscheibe, in welcher der Austrittsspalt eingeschnitten war, abgeblendet wurde. Durch die Überlegungen von Mie wurde ich nun veranlaßt, die Lichtemission bis in die unmittelbare Nähe des Austrittsspalts zu verfolgen. Um das ausführen zu können, mußte die Versuchsanordnung abgeändert werden.

Der Spalt von 3 mm Länge und 0,2 mm Breite ist eine Messingscheibe S von 6 mm Durchmesser und 1 mm Dicke geschnitten, die an ein Messingrohr von gleichem Durchmesser und 5 mm Länge gelötet ist (Fig. 2). Die Kanalstrahlen

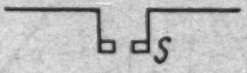


Fig. 2.

fallen in der Figur von oben auf den Spalt und treten dann in das hohe Vakuum. Hier ist die Abblendung durch die Umgebung des Spalts so weit verringert, als das mit den Versuchsbedingungen vereinbar ist.[1]) Im übrigen war die Versuchsanordnung die gleiche wie bei den ersten Versuchen. Doch wurden noch folgende Verbesserungen eingeführt. Die keilförmigen Tröge, durch welche das Vergleichslicht ging, um eine durch eine Exponentialfunktion bestimmte Intensitätsabnahme zu erhalten, waren bisher mit Siegellack gekittet worden. Das hatte den Übelstand zur Folge, daß die organischen

1) Da das Öffnungsverhältnis des Spektrographen 1 : 5 war und die Verlängerung der Kollimatorachse mit dem Spalt (Fig. 2) zusammenfiel, so fällt das Licht auch der Kanalstrahlen, die das vom Spektrographen abgewendete Ende des Spalts verlassen, in einer Entfernung von 0,45 mm vom Spalt voll auf die Kollimatorlinse.

Farbstoffe, durch die die absorbierenden Flüssigkeiten hergestellt wurden, den Siegellack allmählich angriffen und sich dabei veränderten. Es mußten daher die Flüssigkeiten jeden Tag filtriert und das Absorptionsvermögen neu gemessen werden. Diese Unbequemlichkeit wurde durch Verwendung eines Doppeltroges mit diagonal eingesetzter trennender Glasplatte vermieden, bei dem die Kittungen durch die Firma

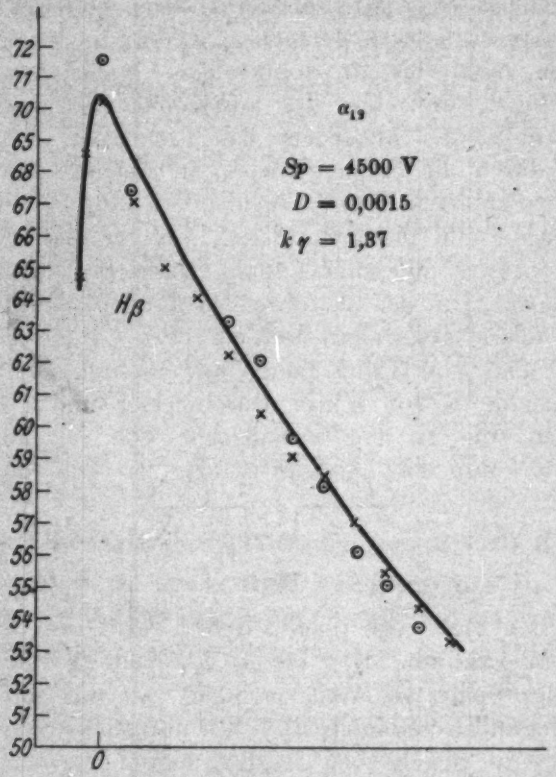


Fig. 3.

Leybold mit dem Leyboldschen Glaskitt vorgenommen waren. Der Keilwinkel der absorbierenden Flüssigkeit war $\operatorname{arctg}\gamma = \operatorname{arctg} 0{,}0658$. Die zum Vergleich dienende Geißlersche Röhre wurde mit einem Gasunterbrecher betrieben und mit einem sehr großen Glasgefäß verbunden, so daß sich der Wasserstoff in ihr sehr lange rein hielt.

Die Ergebnisse der Beobachtungen, bei denen nur solche Kurven der Schwärzungen verwertet wurden, bei denen die

Schwärzungskurven der von dem Licht der Kanalstrahlen erzeugten Spektrallinien mit der der Vergleichskurve nahe zusammenfiel, habe ich Hrn. Mie mitgeteilt, der sie in der von ihm in seiner Abhandlung beschriebenen Weise verwertet hat. Nur je eine Kurve für H_β und H_γ sei hier als Beispiel angeführt. Wieder sind die Punkte × die Schwärzungen durch die zu messende Spektrallinie, ⊙ die Punkte der Vergleichskurve. Die Lage der Austrittsstelle der Strahlen aus dem Spalt ist mit 0 bezeichnet.

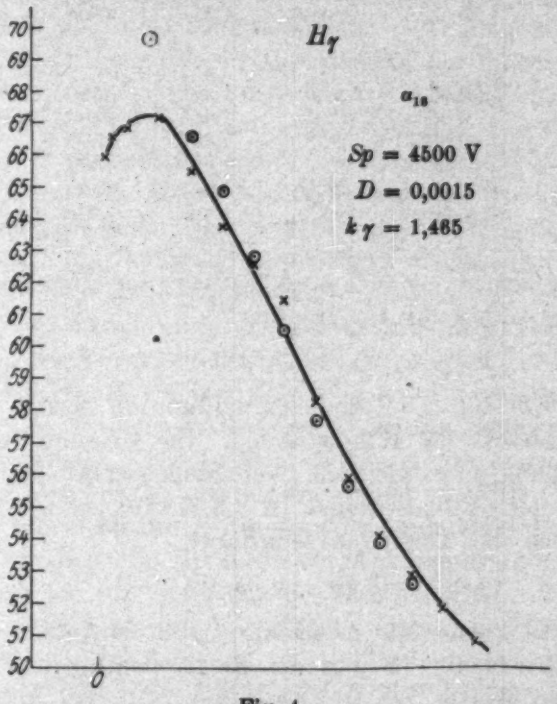


Fig. 4.

Die den einzelnen Beobachtungsreihen entsprechenden Zahlen sind in Tab. I gegeben.

Wünschenswert wäre die Ausdehnung der Messungen auf H_α gewesen. Allein die bisher gebrauchte 40plattige Influenzmaschine versagte infolge des andauernden Gebrauchs den Dienst und es mußte mit einer 20plattigen Leunerschen Maschine gearbeitet werden, deren Leistung für die Beobachtung von H_α nicht ausreichte. Diese Lücke muß später ausgefüllt werden.

Tabelle I.

Platte	γ	k	$k\gamma$	Spannung Volt	Druck mm Hg
			H_β		
a_2	0,0658	21,0	1,38	4500	0,0015
a_3	0,0658	21,0	1,38	4500	0,0015
a_5	0,0658	21.0	1,38	4500	0,0015
a_6	0,0658	21,0	1,38	4500	0,0015
a_7	0,0658	21,0	1,38	4500	0,0015
a_{12}	0,0658	20,80	1,37	4500	0,0015
a_{13}	0,0658	20,80	1,37	4500	0,0015
			H_γ		
a_5	0,0658	21,0	1,38	4500	0,0015
a_7	0,0658	22,3	1,465	4500	0,0015
a_{15}	0,0658	22,3	1,465	4500	0,0015
a_{16}	0,0658	22,3	1,465	4500	0,0015
a_{17}	0,0658	22,3	1,465	4500	0,0015
a_{18}	0,0658	22,3	1,465	4500	0,0015

Nach seiner genauen Bearbeitung der Ergebnisse findet Hr. Mie sowohl für H_β wie für H_γ

$$k\gamma = 1{,}38$$

für die Konstante der Exponentialfunktion bezogen auf 1 cm der Wegstrecke der Kanalstrahlen. Die Messung der Dopplerverschiebung unter gleichen Bedingungen ergab die Geschwindigkeit der Kanalstrahlen $v = 3{,}17 \cdot 10^7$ cm/sec. Hieraus ergibt sich die Abklingungskonstante

$$2\alpha = k\gamma v = 4{,}35 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1}$$

also etwas kleiner als in meiner ersten Mitteilung und auch etwas kleiner als der aus der Elektronentheorie für H_α sich ergebende Wert

$$2\alpha = 5{,}35 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1}.$$

München, Oktober 1921.

(Eingegangen 5. Oktober 1921.)

2. *Über die Abklingung der Lichtemission eines Atoms;*
von Gustav Mie.

1. In seiner Arbeit „Über Messungen der Leuchtdauer der Atome und der Dämpfung der Spektrallinien“[1]) hat Hr. W. Wien einen Weg eingeschlagen, der möglicherweise zu einer Aufklärung über den bisher so völlig rätselhaften Elementarprozeß der Lichtemission der Atome führt. Leider ist uns bisher noch nicht bekannt, wie lange es durchschnittlich dauert, bis ein Atom, nachdem es erregt worden ist, zu leuchten beginnt, oder, mit anderen Worten, wie lange Zeit ein Elektron auf einer höherquantigen Bahn durchschnittlich verweilt, ehe es beginnt, unter Ausstrahlung von Lichtwellen auf eine Bahn von niedrigerer Quantenzahl überzugehen. Diese Zeitdauer, welche wir als „Verweilzeit“ bezeichnen werden, muß streng von der Zeitdauer des Emissionsprozesses, die wir die „Zeit des Abklingens“ nennen können, unterschieden werden. Einstweilen, ehe weitere experimentelle Daten zur Verweilzeit vorliegen, wollen wir die Resultate der Wienschen Messungen unter der Annahme diskutieren, daß die Verweilzeit im Vergleich zur Abklingungszeit klein sei.

Nehmen wir fürs erste an, die Verweilzeit sei völlig gleich Null, und setzen wir die Lichtstärke eines einzelnen Atoms, welches zur Zeit $t = 0$ gerade zu strahlen beginnt, gleich $f(t)$, dann können wir diese Funktion $f(t)$, die die „Abklingungsfunktion“ des Leuchtprozesses heißen möge, aus den Wienschen Messungen berechnen. Die Austrittsstelle des Kanalstrahls aus der Kapillare werde als Koordinatenanfang genommen, es sei x die Länge des Kanalstrahls von der Austrittsstelle an, bis zu einer Stelle, wo die Helligkeit des Kanalstrahlenlichtes als I gemessen worden ist. In $x = 0$ sei die Helligkeit I_0. Die Wienschen Messungen geben natürlich I und I_0 nur relativ, es ist uns also in jedem Punkte x

1) W. Wien, Ann. d. Phys. 60. S. 597. 1919.

gegeben: I/I_0. Wir betrachten nun ein kleines Element des Kanalstrahls im Innern der Kapillare, seine Länge sei $d\xi$, sein Abstand von der Austrittsstelle ξ.

Ist ferner v die Geschwindigkeit der Kanalstrahlpartikelchen, so ist die Zeit, welche verstreicht, bis die in dem Element $d\xi$ angeregten Teilchen zum Ausgang der Kapillare gelangen: $t = \xi/v$. Die Zahl der Teilchen, welche beim Durchfliegen des Stückes $d\xi$ angeregt werden, sei mit $n \cdot d\xi$ bezeichnet, wo n ein Konstante ist, die vom Gasdruck und von der Geschwindigkeit v abhängt. Die in $d\xi$ angeregten Teilchen liefern demnach zu der Gesamthelligkeit I_0 an der Austrittsstelle den Beitrag:

$$dI_0 = n \cdot d\xi \cdot f\left(\frac{\xi}{v}\right).$$

Im ganzen bekommen wir so:

$$I_0 = n \cdot \int_{\xi=0}^{\xi=\infty} f\left(\frac{\xi}{v}\right) \cdot d\xi. \tag{1}$$

Dabei ist natürlich vorausgesetzt, daß man die Länge des Kanalstrahls vor dem Passieren der Austrittsstelle als unendlich ansehen kann, das heißt, daß die Zeit $t = \xi/v$ für die Teilchen, die von der Ursprungsstelle des Kanalstrahls kommen, so groß ist, daß sie beim Austritt aus der Kapillare längst aufgehört haben zu leuchten ($f(t) = 0$). Aus den Wienschen Beobachtungen ist zu sehen, daß diese Bedingung erfüllt ist, wenn die Kapillare nur wenige Zentimeter lang ist.

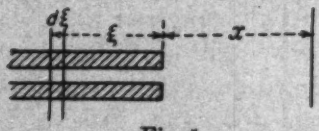


Fig. 1.

Die Zeit, welche verstreicht, bis die in dem Element $d\xi$ angeregten Teilchen an die Stelle x gelangen, ist: $t = (\xi + x)/v$. Wenn nun nach dem Austritt aus der Kapillare keine Atome mehr neu zu leuchten beginnen, so hat das Kanalstrahlenlicht im Punkte x die Gesamthelligkeit:

$$I = n \int_{\xi=0}^{\xi=\infty} f\left(\frac{\xi + x}{v}\right) \cdot d\xi. \tag{2}$$

Wenn wir setzen $\frac{\xi + x}{v} = t$, so bekommen wir:

$$I_0 - I = n \cdot v \cdot \int_0^{t=\frac{x}{v}} f(t) \cdot dt.$$

Trägt man die von Wien gemessenen Werte $I_0 - I$ in einem willkürlichen Maßstab als Funktion der Variablen $x/v = t$ ab:

$$I_0 - I = F(t), \tag{3}$$

so bekommt man bis auf einen willkürlichen Faktor C, die gesuchte Funktion $f(t)$ durch Differentiation von $F(t)$:

$$f(t) = C \cdot F'(t). \tag{4}$$

Die Differentiation kann man leicht graphisch ausführen, indem man Tangenten an die Kurve $I_0 - I = F(t)$ legt und die Steigung mißt. Den willkürlichen Faktor C ermittelt man dadurch, daß man die gesamte ausgestrahlte Energie gleich $h \cdot \nu$ setzt:

$$\int_0^\infty f(t) \cdot dt = h \cdot \nu.$$

Wählt man also den Maßstab von $I_0 - I$ so, daß der für $t = \infty$ asymptotisch angestrebte Wert gerade gleich $h \cdot \nu$ ist, so bedeutet $F(t)$ die von einem Atom von der Zeit 0 bis t im ganzen ausgestrahlte Energie, und $f(t) \cdot dt$ die Strahlung eines Atoms während des Zeitelementes dt.

2. In seiner ersten Mitteilung[1]) kommt Hr. W. Wien zu dem Schluß, daß die von ihm experimentell ermittelte Kanalstrahlenhelligkeit I eine Exponentialfunktion der Zeit sei. Dann müßte natürlich auch $f(t)$ als Ableitung von I eine Exponentialfunktion sein, sagen wir:

$$f(t) = a \cdot e^{-\beta \cdot t}.$$

Das Atom würde in diesem Fall, sobald es zum Leuchten angeregt worden ist, plötzlich mit der großen Lichtstärke a zu strahlen beginnen, dann würde im weiteren Verlauf des Emissionsprozesses die Lichtstärke gemäß einer Exponentialfunktion heruntergehen und schließlich unmerklich klein werden, wenn das Elektron seine Endbahn erreicht hat.

Ein derartiges Verhalten der Abklingungsfunktion wäre jedoch mit den Vorstellungen über Elektronenbewegungen und Lichtemission, die wir N. Bohr verdanken, wohl schwerlich in Einklang zu bringen. Nach diesen Vorstellungen gibt

1) W. Wien, Ann. d. Phys. **60**. S. 626. 1919.

es bestimmte bevorzugte Bahnen, auf denen sich das Elektron bewegt, ohne dabei zu strahlen. Für die *Bewegung* des Elektrons gelten dabei genau die Gesetze der Elektrodynamik und der Mechanik. Allerdings sind diese Bahnen diskrete Bahnen, die durch die bekannten Quantenregeln aus allen sonst denkbaren Bahnen ausgesondert werden. Aber trotzdem lassen sie sich kontinuierlich verändern, wenn man sie beispielsweise in ein sehr langsam kontinuierlich wachsendes elektrisches oder magnetisches Feld hineinbringt. Ja, die experimentell zweifelsfrei bewiesene Tatsache, daß die Atome auf sie auftreffende Wellenstrahlungen diffus ganz nach Art der Körnchen in trüben Medien zerstreuen können, beweist, daß die bevorzugten strahlungsfreien Bahnen auch kontinuierlich in Bahnen mit zunehmender Strahlung übergeführt werden können.

Es scheint mir eine unabweisbare Konsequenz der Theorie zu sein, anzunehmen, daß die Bahnen der Elektronen auch ohne Anwendung von Feldern oder Wellenstrahlungen aus dem Stadium der „bevorzugten" Bahnen kontinuierlich herausgehen können. Auch in den nicht mehr bevorzugten Bahnen wird man annehmen müssen, daß die Elektronenbewegung den Gesetzen der Elektrodynamik und der Mechanik gehorcht. Der Unterschied ist nur der, daß jetzt Strahlung emittiert wird. Aber diese Strahlungsemission hängt natürlich mit der Elektronenbewegung nicht etwa in der einfachen Weise zusammen, wie es sich die alte „Elektronentheorie" dachte. Die von dem Atom ausgehenden Wellen haben vielmehr eine gewisse Selbständigkeit, vor allen Dingen ist ihre Schwingungszahl eine ganz andere als die Umlaufsfrequenz des Elektrons. Es scheint zunächst, als ob diese Forderung dem Verständnis große Schwierigkeit machen müßte, und ich möchte diese Schwierigkeit keineswegs abschwächen. Man bemerkt aber bei genauerem Nachdenken leicht, daß es dieselbe Schwierigkeit ist, welche schon in der Bohrschen Forderung der Strahlungslosigkeit gewisser Bahnen liegt. Genau ebensogut und genau ebensoschlecht, wie man sich Bahnen vorstellen kann, auf denen das Elektron bei seiner Bewegung überhaupt nicht strahlt, kann man sich Bahnen vorstellen, auf denen das Elektron eine Strahlung aussendet, deren Frequenz eine andere ist, als die des Elektronenumlaufs. Denn beide Male

wird gefordert, daß die periodische Änderung des elektrischen Feldes des Elektrons sich im Äther nicht als Wellenstrahlung ausbreitet, daß vielmehr die Wellenstrahlung durch ganz andere, uns bisher noch unbekannte Vorgänge erregt wird.

Um an ein bestimmtes Beispiel anzuknüpfen, wollen wir uns denken, daß ein Wasserstoffatom eine H_α-Linie aussende, indem sein Elektron aus der dreiquantigen Kreisbahn in die zweiquantige Kreisbahn übergeht. Nach der soeben entwickelten Theorie hat man sich das so zu denken, daß es von der dreiquantigen Kreisbahn vom Radius 4,82 Ångström und der Umlauffrequenz $244 \cdot 10^{12}$ pro sec, wo es nicht strahlt, allmählich übergeht in Kreisbahnen von kleineren Radien, auf denen es eine Strahlung von der Frequenz der H_α-Linie $457 \cdot 10^{12}$ pro sec aussendet. Wir werden, um ganz in dem Gedankengang der Bohrschen Theorie zu bleiben, annehmen, daß erstens auf jeder dieser Kreisbahnen die Umlauffrequenz sich nach den Gesetzen der Mechanik und nach dem Coulombschen Gesetz berechnet, und daß zweitens jede folgende Bahn von der vorhergehenden Bahn sich um einen Energiebetrag unterscheidet, welcher genau gleich der während eines Umlaufs weggestrahlten Energie ist.

Wenn der Kreis vom Radius 3,17 Ångström erreicht ist, so ist die Umlauffrequenz des Elektrons gerade gleich der Frequenz der ausgesandten Wellenstrahlung geworden, es ist nun, sozusagen, die Bewegung des Elektrons in Resonanz mit demjenigen Vorgang, welcher die Wellenstrahlung erregt. Indem aber infolge der weggestrahlten Energie der Radius der Elektronenumläufe immer kleiner wird, wächst die Umlauffrequenz über die Wellenfrequenz von H_α hinaus. Ist endlich der zweiquantige Kreis erreicht, der den Radius 2,14 Ångström bei der Umlauffrequenz $823 \cdot 10^{12}$ pro sec hat, so ist der Strahlungsvorgang zu Ende und das Elektron läuft fernerhin, ohne zu strahlen, um.

Wenn man sich den Vorgang so vorstellt, dann muß man aus der Theorie die Schlußfolge machen, daß das Atom nicht sofort mit dem höchsten Wert der Lichtstärke anfängt zu strahlen. Solange die Abweichung der Elektronenbahn von der strahlungsfreien, „bevorzugten" Bahn noch gering ist, muß auch die Ausstrahlung schwach sein, und je weiter sich die Elektronenbahn von der bevorzugten entfernt, um so stärker

wird die Ausstrahlung. Vermutlich wird ungefähr an der Stelle, wo Resonanz zwischen Umlauffrequenz und Wellenfrequenz eintritt, das Maximum der Lichtstärke erreicht sein. Von da ab geht die Emission wieder herunter und wird in der Nachbarschaft der stationären Endbahn schließlich allmählich wieder unendlich klein. Die Abklingungsfunktion $f(t)$ muß also nach dieser Theorie zur Zeit $t = 0$ den Wert 0 haben, mit wachsendem t bis zu einem Maximum ansteigen und dann wieder heruntersinken, um für $t = \infty$ asymptotisch wieder 0 zu werden. Daraus ergibt sich, daß die Kurve der Kanalstrahlenhelligkeit I, welche sich durch Integration von $f(t)$ berechnet, im Punkte $t = 0$ eine horizontale Tangente hat. Dem Maximalwert von $f(t)$ entspricht in der I-Kurve ein Wendepunkt, nach welchem sie sich dann so umbiegt, daß die Zeitaxe ihre Asymptote wird.

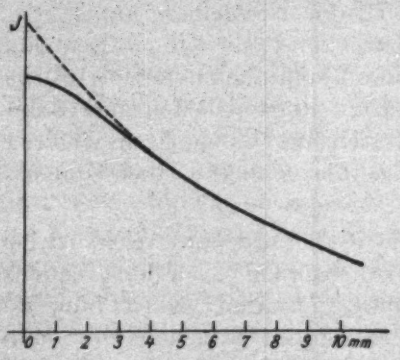


Fig. 2.

Hinter dem Wendepunkt kann die I-Kurve sehr wohl fast genau durch eine Exponentialkurve darzustellen sein, dagegen muß ihr erster Teil stark davon abbiegen. Sie könnte eine Form haben, wie sie ungefähr durch die ausgezogene Kurve der Fig. 2 dargestellt wird. In dieser Figur gibt die schraffierte Kurve den Verlauf einer Exponentialfunktion wieder.

3. Wir wollen nun den Einfluß der Existenz einer Verweilzeit auf die Helligkeitskurve des Kanalstrahlenlichtes berechnen. Von N Atomen, welche zur Zeit t schon angeregt sind, aber noch nicht emittieren, soll zur Zeit $t + dt$ der Bruchteil $N \cdot \gamma \cdot dt$ zur Emission gekommen sein. Solange die Kanalstrahlenteilchen innerhalb der Kapillare in einem Gas von konstantem Druck fliegen, stellt sich von selber ein statistisches Gleichgewicht zwischen Erregung und Emission her. Denn durch die fortwährenden Stöße wird die Zahl der in einem Volumenelement vorhandenen angeregten und nicht emittierenden Atome so weit gesteigert, bis der Bruchteil der während dt durch Emissionsbeginn ausscheidenden Atome genau gleich der Zahl der während derselben Zeit dt neu angeregten Atome

ist. Es sei nun N die Zahl der während je einer Sekunde durch den Querschnitt der Kapillare hindurchfliegenden angeregten, aber nicht emittierenden Atome. Um das Stückchen $d\xi$ zu passieren, braucht jedes Atom die Zeit $dt = d\xi/v$. Es beginnen also während jeder Sekunde in dem Stück $d\xi$ mit Leuchten $N \cdot \gamma \cdot d\xi/v$ Atome. Wenn sie nach Ablauf der Zeit $t = \xi/v$ an der Austrittsstelle aus der Kapillare angekommen sind, hat jedes noch die Lichtstärke $f(t) = f(\xi/v)$. Sie liefern also in der Sekunde die Lichtmenge:

$$dI_0 = \frac{N \cdot \gamma}{v} \cdot f\left(\frac{\xi}{v}\right) \cdot d\xi .$$

Im ganzen ist die Lichtstärke an der Austrittsstelle:

$$I_0 = \frac{N \cdot \gamma}{v} \cdot \int_0^\infty f\left(\frac{\xi}{v}\right) \cdot d\xi . \tag{5}$$

Die Formel stimmt genau mit der auf S. 238 gefundenen Formel überein, wenn man für die Konstante n den Wert $N \cdot \gamma/v$ einsetzt. Die Helligkeit I des Kanalstrahls in der Entfernung x von der Austrittsstelle setzt sich aus zwei Summanden zusammen: erstens aus der Lichtemission der Teilchen, welche schon vor dem Austritt aus der Kapillare zu leuchten begonnen haben, zweitens aus der Lichtemission der Teilchen, welche aus der Kapillare schon angeregt herausgetreten sind, aber infolge der Existenz einer Verweilzeit erst auf dem Wege von 0 bis x zu leuchten begonnen haben. Der erste Teil berechnet sich genau wie auf S. 238, wenn man für n den eben gefundenen Wert einsetzt:

$$\frac{N \cdot \gamma}{v} \cdot \int_0^\infty f\left(\frac{\xi + x}{v}\right) \cdot d\xi .$$

Um den zweiten Teil zu berechnen, müssen wir zunächst einmal wissen, wieviel angeregte Atome an irgendeiner Stelle x_1 den Querschnitt des Kanalstrahls in der Sekunde passieren. Wir nehmen an, daß hinter der Austrittsstelle keine Neuanregungen mehr vorkommen. Wenn nun an einer Stelle x_1 die Zahl der eintretenden angeregten nichtleuchtenden Atome N_1 ist, so treten an der Stelle $x_1 + dx_1$ nur noch $N_1 - N_1 \cdot \gamma \frac{dx_1}{v}$ aus, weil in der Zwischenzeit $dt = \frac{dx_1}{v}$ die Zahl $N_1 \cdot \gamma \cdot dt$ zu

leuchten beginnt und damit aus der Zahl der nichtleuchtenden Atome ausscheidet. Wir haben also für N_1 die Differentialgleichung:

$$\frac{dN_1}{dx_1} = -\frac{N_1 \cdot \gamma}{v}$$

und es ist demnach:

$$N_1 = N \cdot e^{-\gamma \cdot \frac{x_1}{v}},$$

weil für $x_1 = 0$ der Wert N_1 gleich N wird. Die Atome, welche in dx_1 zu leuchten beginnen, liefern zu der Kanalstrahlenhelligkeit in x also den Betrag (vgl. Fig. 3):

$$dI = N_1 \cdot \gamma \cdot \frac{dx_1}{v} \cdot f\left(\frac{x - x_1}{v}\right) =$$

$$= \frac{N \cdot \gamma}{v} \cdot e^{-\frac{\gamma \cdot x_1}{v}} \cdot f\left(\frac{x - x_1}{v}\right) \cdot dx_1 .$$

Fig. 3.

Demnach ist die ganze Helligkeit des Kanalstrahls im Punkte x:

$$(6) \quad I = \frac{N \cdot \gamma}{v} \cdot \left(\int_0^\infty f\left(\frac{x+\xi}{v}\right) \cdot d\xi + \int_0^{x_1 = x} e^{-\frac{\gamma \cdot x_1}{v}} \cdot f\left(\frac{x - x_1}{v}\right) \cdot dx_1 \right).$$

Wenn man beachtet, daß $f(\infty) = 0$, so findet man nach einer kleinen Umrechnung:

$$(7) \quad \frac{dI}{dx} = -\frac{N \cdot \gamma^2}{v^2} \cdot \int_0^{x_1 = x} e^{-\frac{\gamma \cdot x_1}{v}} \cdot f\left(\frac{x - x_1}{v}\right) \cdot dx_1 .$$

Demnach ist:

$$\left(\frac{dI}{dx}\right)_{x=0} = 0 .$$

Bei endlicher Verweilzeit hat die Helligkeitskurve des Kanalstrahls im Punkte $x = 0$ sicherlich eine horizontale Tangente.

Wir wollen nun, wie schon in der Einleitung angekündigt, den Fall genauer betrachten, daß die Verweilzeit klein sei im Vergleich zur Abklingungszeit. Es sei τ ein sehr kleines Zeitintervall, aber doch so groß, daß $e^{-\gamma\tau}$ schon nicht mehr

von Null zu unterscheiden ist. Unsere Bedingung sagt dann aus, daß man τ so klein angeben kann, daß die Funktion $f(t)$ in dem Zeitintervall von t bis $t+\tau$ als lineare Funktion angesehen werden kann, m. a. W., daß $(f(t+\tau)-f(t)):\tau = df/dt$ ist. Der Kürze wegen setzen wir in Formel (6) $x/v = t$ und $x_1/v = \tau$, ebenso auch $(\xi + x)/v = \tau$, dann lautet sie:

$$(8) \qquad I = N \cdot \gamma \cdot \left(\int_{\tau=t}^{\infty} f(\tau) \cdot d\tau + \int_{\tau=0}^{\tau=t} e^{-\gamma \cdot \tau} \cdot f(t-\tau) \cdot d\tau \right).$$

Wir betrachten die Helligkeit nur in Punkten x, die so weit von der Austrittsstelle des Kanalstrahls entfernt sind, daß man $e^{-\gamma \cdot \frac{x}{v}}$ gleich Null setzen kann. In diesen Punkten kann man den zweiten Summanden von I gleich

$$\int_0^{\infty} e^{-\gamma \cdot \tau} \cdot f(t-\tau) \cdot d\tau$$

rechnen. Nach der vorhin gemachten Annahme können wir hier $f(t-\tau)$ als eine lineare Funktion von τ ansehen. Eine leichte Rechnung ergibt dann:

$$\int_0^{\infty} e^{-\gamma \cdot \tau} \cdot f(t-\tau) \cdot d\tau = f\left(t - \frac{1}{\gamma}\right) \cdot \frac{1}{\gamma} \cdot$$

Setzen wir nun:

$$(9) \qquad \frac{1}{\gamma} = t_0,$$

wo t_0 also ein sehr kleines Zeitintervall ist, so können wir die Formel (8) durch die gut geltende Näherungsformel ersetzen:

$$(10) \qquad I = N \cdot \gamma \cdot \int_{t-t_0}^{\infty} f(t) \cdot dt.$$

An die Stelle der Formel (8) tritt nunmehr:

$$(11) \qquad \begin{cases} I_0 - I = F(t - t_0). \\ t = \frac{x}{v}, \quad t_0 = \frac{1}{\gamma} \cdot \end{cases}$$

Ist die Verweilzeit gegenüber der Abklingungszeit klein, so unterscheidet sich die Helligkeitskurve des Kanalstrahls von der Kurve, die sich beim völligen Fehlen einer Verweilzeit ergeben würde, abgesehen von einem kleinen Stück im Anfang,

nur dadurch, daß sie um eine konstante Strecke im Sinne der positiven x-Achse verschoben ist.

Die Verweilzeit wirkt also gewissermaßen so, als ob die Austrittsstelle des Kanalstrahls nicht genau am Ende der Kapillare läge, sondern ein klein wenig davor. Die Stelle des scheinbaren Beginns des Kanalstrahls berechnet sich als:

$$x_0 = \frac{v}{\gamma} \cdot \tag{12}$$

Übrigens ergibt Gleichung (7), wenn man an ihr dieselbe Näherungsrechnung durchführt:

$$\frac{dI}{dt} = -N \cdot \gamma \cdot f(t - t_0).$$

Man bekommt also wirklich durch Differentiation der Gleichung (11) die Abklingungsfunktion, ganz wie im Falle der fehlenden Verweilzeit.

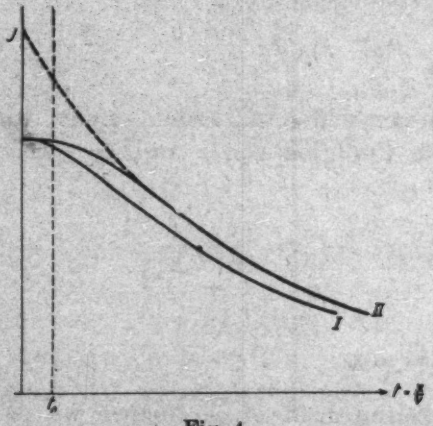


Fig. 4.

In Fig. 4 ist diejenige Intensitätskurve gezeichnet, die sich beim Vorhandensein einer kleinen Verweilzeit aus der Kurve Fig. 2 ergibt. I ist die Kurve ohne Verweilzeit; II mit Verweilzeit. Man sieht, daß man auch Kurve II zur Konstruktion der Abklingungsfunktion $f(t)$ benutzen kann, wenn nur der Wert $t_0 = 1/\gamma$ bekannt ist.

4. Anstatt den angeregten Atomen verschiedene Verweilzeiten zuzuerkennen, kann man sich auch denken, daß die lichterregenden Elektronen in allen angeregten Atomen ohne jede Verweilzeit aber in verschiedenen Anfangsbahnen, die von der ersten stationären Bahn verschieden stark abweichen, den Übergang zu der zweiten, stationären Bahn beginnen. Wenn das Elektron genau in der ersten stationären Bahn kreiste, so würde es keine Energie ausstrahlen, und es würde deswegen unendlich lange Zeit in dieser Bahn verweilen, wenn es nicht durch irgendeinen Stoß (etwa eine kurze Zeit wirkendes elektrisches Feld) auf eine etwas abweichende Bahn geriete, auf welcher es strahlt. Von dieser Bahn aus würde es dann

auf andere und andere Bahnen von immer kleiner werdender Energie kommen. Sie will ich die Anfangsbahn des Elektrons nennen. Anstatt durch den Stoß könnte es auf dieselbe Anfangsbahn aber auch von einer früheren Anfangsbahn ohne Verweilzeit gelangt sein, wenn es durch den erregenden Vorgang nicht ganz genau in die stationäre Bahn gebracht würde, sondern in die nur ganz wenig von ihr abweichende erste Anfangsbahn. Je geringer die Abweichung wäre, um so schwächer wäre die Strahlung, um so länger würde es also dauern, bis so viel Energie abgegeben wäre, daß das Elektron von der ersten Anfangsbahn auf die vorhin angenommene spätere Anfangsbahn gelangt wäre. Man kann die Abweichung der früheren Anfangsbahn sicherlich geradeso wählen, daß die Zeitdauer, welche das Elektron braucht, um zu der späteren Anfangsbahn zu kommen, genau so groß ist wie die Zeitdauer, welche in Wirklichkeit bis zu dem Stoß vergeht, der es nach unserer ersten Annahme in sie hineinbringt. Da die bis zur Erreichung der späteren Anfangsbahn ausgestrahlte Energie in beiden Fällen unendlich schwach ist gegenüber der Strahlung, welche nun allmählich beginnt, so kann man experimentell zwischen den beiden Annahmen unmöglich entscheiden.

Die einfachste Vorstellung, die wir uns machen können, und die sicherlich mit den experimentellen Messungen immer vereinbar sein wird, ist die, daß das Elektron ohne jede Verweilzeit sofort nach Beendigung des Anregungsvorganges zu strahlen beginnt, daß aber seine anfängliche Abweichung von der stationären Bahn, der es ganz nahe gekommen ist, verschieden sein kann, so daß die Zeiten, welche die verschiedenen Elektronen gebrauchen, um bis zu einer ganz bestimmten Bahn zu gelangen, verschieden groß sind.

Nach dieser Vorstellung ist $f(t)$ für $t = 0$ nicht genau gleich Null, sondern nur sehr klein, und die Kurve der Kanalstrahlenhelligkeit hat demnach im Anfangspunkt eine nahezu, aber doch nicht ganz genau horizontale Tangente. Man kann sich die Kurve nach der negativen Seite der t-Achse fortgesetzt denken. Ebenso wie die Zeitachse für $t = +\infty$ eine Asymptote der Kurve ist, ebenso ist es für $t = -\infty$ eine der Zeitachse parallele Gerade.

Machen wir einmal vorübergehend die Annahme, daß alle Elektronen bei genau derselben Abweichung A_1 von der

stationären Bahn beginnen, so würde sich, genau wie beim vollständigen Fehlen einer Verweilzeit die Kurve $I_0 - I = F(t)$ ergeben, wo $F(t)$ das Integral der Abklingungsfunktion $f(t)$ ist. Würden alle Elektronen bei der geringeren Abweichung A_2 beginnen, so würde sich ergeben $I_0 - I = F(t - t_0)$, wo t_0 die Zeitdauer bedeutet, die das Elektron brauchen würde, um unter fortwährender Ausstrahlung von A_2 nach A_1 zu kommen. In diesem zweiten Fall wäre also die ganze Helligkeitskurve um das konstante Stück t_0 nach rechts verschoben.

In Wirklichkeit werden die vielen verschiedenen Abweichungen A_1, A_2, A_3 usw. der Anfangsbahnen der Elektronen nach einem gewissen statistischen Gesetz um einen häufigsten Wert A_m herum gruppiert sein, etwa so, daß von den sämtlichen $N \cdot d\xi$ - Kanalstrahlpartikelchen, welche angeregt werden, während sie das Element $d\xi$ durcheilen, die Anzahlen $n_1 \cdot d\xi$, $n_2 \cdot d\xi$, $n_3 \cdot d\xi$ usw. $(n_1 + n_2 + n_3 + \ldots = N)$ Abweichungen haben: 1. zwischen A_1 und A_2; 2. zwischen A_2 und A_3; 3. zwischen A_3 und A_4 usw., wo jede dieser Stufen unendlich klein sein soll. Wir wollen die den einzelnen Werten A_1, A_2, A_3 usw. gegenüber dem Mittelwert A_m entsprechenden Zeitunterschiede, welche teils negativ, teils positiv sind, mit t_1, t_2, t_3 usw. bezeichnen, und nun dieselbe $F(t)$-Kurve für jede der Gruppen $n_1\, d\xi$, $n_2\, d\xi$, $n_3\, d\xi$ usw. einzeichnen, um das Stück t_1, bzw. t_2, t_3 usw. gegen die mittlere $F(t)$-Kurve verschoben. Bilden wir dann für jeden Wert t das Mittel aus den durch die verschiedenen Kurven gegebenen Intensitätswerten, von denen man jeden mit seinem „Gewicht" n_1, n_2, n_3 usw. versieht, so liefern diese Mittelwerte die tatsächlich beobachtete Kurve der Kanalstrahlenhelligkeit.

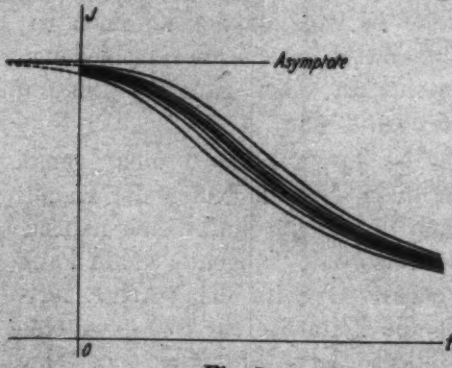


Fig. 5.

In Fig. 5 bedeutet die dick ausgezogene Kurve die Mittelwertskurve aus einer Anzahl von $F(t)$-Kurven, die alle kongruent und nur mehr oder weniger horizontal gegeneinander verschoben sind. Man erkennt, daß die Mittelwertkurve, wenn die Streuung

der einzelnen $F(t)$-Kurven nicht gar zu groß ist, sich von einer richtigen $F(t)$-Kurve kaum unterscheiden läßt. Man kann dieses Resultat auch rechnerisch in ganz ähnlicher Weise herleiten, wie wir es auf S. 245 unter der Annahme einer kleinen „Verweilzeit" getan haben.

Da die Helligkeitsmessungen naturgemäß immer mit großen Fehlern behaftet sein werden, so dürfen wir die gemessene Helligkeitskurve selber einfach als $F(t)$-Kurve nehmen, um sie den weiteren Untersuchungen zugrunde zu legen.

5. Dieses Verfahren wird solange richtig sein, als die verschiedenen $F(t)$-Kurven sich zum weitaus größten Teil ziemlich dicht um eine Mittelkurve gruppieren. Dabei darf es aber immerhin einzelne $F(t)$-Kurven von geringem Gewicht geben, die vom Mittel weit abliegen. Denn vereinzelte vom Mittel weit abweichende Punkte haben auf die Mittelbildung selbst nur wenig Einfluß, wenn die Punkte in der Nähe des Mittelwertes zahlreich genug sind.

Daß es vereinzelte weit ab liegende Kurven geben muß, ist sicher. Beispielsweise rührt das Licht der H_α-Linie nicht nur von solchen Elektronen her, die durch den Anregungsvorgang auf eine dreiquantige Bahn gebracht sind und von da auf eine zweiquantige Bahn zurückgehen. Es können vielmehr auch solche Elektronen dazu kommen, welche durch den Anregungsvorgang auf eine vier- oder fünf- oder noch höherquantige Bahn gebracht worden sind, und von da unter Aussendung ultraroter Strahlung (der Paschenschen Serie) zunächst auf eine dreiquantige Bahn zurückgegangen sind. Wenn diese Elektronen dann von der dreiquantigen Bahn auf eine zweiquantige gehen, so senden sie ebenfalls H_α-Licht aus. Aber, ehe es dazu kommt, muß seit der Anregung der ganze Prozeß der Ausstrahlung eines ultraroten Energiequantums, ja vielleicht sogar, wenn das Elektron über mehrere stationäre Zwischenbahnen stufenweise auf die dreiquantige Bahn geht, ein mehrfach wiederholter Ausstrahlungsprozeß vor sich gegangen sein. Die Zeitdauer dieser Ausstrahlungsprozesse ist jedenfalls von derselben Größenordnung wie die Zeit, während welcher das Elektron ein H_α-Quantum ausstrahlt. Die Elektronen, welche von den höher-quantigen Bahnen herkommen, haben also sicherlich sehr große Verweilzeiten.

Man darf aber wohl annehmen, daß die Wahrscheinlichkeit dafür, daß Elektronen erst von höherquantigen Bahnen auf eine dreiquantige Bahn kommen, sehr klein ist im Vergleich zu der Wahrscheinlfchkeit, daß sie von der innersten Bahn durch den Anregungsprozeß direkt auf die dreiquantige Bahn gelangen. Wenn diese Annahme zutrifft, so wird man bei der Verwertung der Wienschen Messungsresultate von den Elektronen mit ungewöhnlich langen Verweilzeiten einfach absehen dürfen. Die Annahme muß allerdings noch eingehender auf ihre Richtigkeit geprüft werden. Dasselbe, was hier von der H_α-Linie gesagt worden ist, gilt auch von der H_β- und der H_γ-Linie.

6. In den bisherigen Betrachtungen ist immer stillschweigend vorausgesetzt worden, daß im Innern der Kapillare, welche die Kanalstrahlenteilchen durcheilen, eine konstante Gasdichte und damit auch eine konstante Anregung der Atome zum Leuchten vorhanden sei und daß plötzlich am Ausgang der Kapillare der vollkommen evakuierte Raum beginne, in welchem die Anregung so gut wie Null gerechnet werden kann. Natürlich ist diese Annahme nicht ganz zutreffend. Aus der Kapillare strömt das Gas fortwährend in den leeren Raum aus und verbreitet sich hier schnell nach allen Seiten. Seine Dichte wird somit schon in ziemlich kleinen Entfernungen unendlich klein, aber dicht vor der Mündung der Kapillare, etwa im ersten Millimeter, ist doch sicherlich so viel Gas vorhanden, daß noch öfters Kanalstrahlenpartikelchen zum Leuchten erregt werden. Die Wirkung dieser Gasschicht ist ganz dieselbe, wie die Wirkung einer Verweilzeit. Denn wenn aus der Kapillare Atome mit herauskämen, die schon angeregt sind, aber noch nicht leuchten, und die nun in dem Bereich der ersten Millimeter vor der Kapillare alle nach und nach zu leuchten anfingen, so hätte das auf die Helligkeitskurve des Kanalstrahls ganz denselben Einfluß, wie die Wirkung der kleinen Gasschicht vor der Mündung. Nach dem, was wir oben auf S. 245 gesehen haben, müssen wir also schließen, daß die kleine Gasschicht vor der Kapillare nur bewirkt, daß die ganze Kurve der Kanalstrahlenhelligkeit etwas nach rechts verschoben wird, in dem Sinne, als ob die Austrittsstelle des Kanalstrahls aus der Gasatmosphäre nicht an der Mündung der Kapillare selbst, sondern etwa 1 mm oder auch nur einen Bruchteil eines Millimeters weiter nach vorne läge.

Das Ausströmen des Gases aus der Kapillare hat indessen noch eine zweite Wirkung. In dem vordersten Teil der Kapillare, ebenfalls in einem Bereich von ungefähr *einem* Millimeter, geht die Gasschichte etwas herunter, weil durch den Austrittsquerschnitt der Kapillare die Gasmoleküle nur nach außen fliegen, ohne daß jemals wieder eines zurückreflektiert wird. Dieser Umstand muß, umgekehrt dem zuerst besprochenen, die Folge haben, daß die ganze Helligkeitskurve sich etwas zurückschiebt, wie wenn die Austrittsstelle aus der Gasatmosphäre etwas weiter zurück in der Kapillare läge. Die beiden Wirkungen des Ausströmens des Gases aus der Kapillare kompensieren sich also gegenseitig wenigstens teilweise. Vielleicht bleibt eine kleine Verschiebung der Helligkeitskurve nach der einen oder nach der andern Seite übrig, aber die Form der Kurve, auf deren Bestimmung es uns allein ankommt, bleibt dabei ungeändert. Höchstens könnte die Kurve in ihrem Beginn, im Bereich des ersten Millimeters, ein wenig verändert sein; aber, wie wir gleich sehen werden, liefern die Messungen den ersten Beginn der Kurve nicht, und man ist hier sowieso auf eine Extrapolation angewiesen.

7. Wie schon erwähnt wurde, glaubte Hr. W. Wien aus seinen ersten Messungen schließen zu müssen, daß die Helligkeitskurve des Kanalstrahlenlichtes durch eine Exponentialfunktion darstellbar sei. In der Tat stimmen die Helligkeitskurven des Kanalstrahlenlichtes innerhalb der Fehlergrenzen so gut mit den Helligkeitskurven überein, welche das durch ein keilförmiges Absorptionsgefäß hindurchgegangene Licht derselben Spektrallinie liefert, daß dieser Schluß wohl berechtigt erscheint. Indessen ist doch ein schwerwiegender Einwand dagegen zu erheben. Die Messungen der ersten Wienschen Arbeit erstrecken sich sämtlich nur auf ein Stück des Kanalstrahls, welches erst mehrere Millimeter (im allgemeinen wohl 4 mm) vor der Austrittsstelle aus der Kapillare beginnt. Die Wienschen Messungen wären also immer auch noch sehr wohl vereinbar mit einer Helligkeitskurve, wie sie beispielsweise durch Fig. 2 dargestellt ist. Bei der Unsicherheit der mikrophotometrischen Messungen würde man an einer einzelnen Zahlenreihe die Abweichung der Kurve Fig. 2 von der Exponentialkurve selbst beim dritten Millimeter noch nicht bemerken.

Um über die Form der Helligkeitskurve Gewißheit zu bekommen, hat Hr. W. Wien in der inzwischen vergangenen Zeit[1]) eine größere Anzahl von Aufnahmen mit der H_β- und der H_γ-Linie gemacht, bei denen er bis auf einige Zehntel Millimeter an die Austrittsstelle des Kanalstrahls aus der Kapillare herangegangen ist. Die gewonnenen Messungsresultate hat er mir freundlichst schon vor der Veröffentlichung zu einer genauen Durchsicht überlassen.

Jede Aufnahme liefert 2 Zahlenreihen: erstens die Intensität des Vergleichslichtes, welches durch einen keilförmigen Absorptionstrog gegangen ist, von Millimeter zu Millimeter, zweitens die Intensität des Kanalstrahlenlichtes, ebenfalls von Millimeter zu Millimeter, in der Nähe der Austrittsstelle in noch kleineren Abständen. Die Punkte der ersten Zahlenreihe hat Hr. Wien bei allen Aufnahmen durch kleine Kreise ⊙ markiert, außerdem ist stets das Absorptionsgefälle $k \cdot \gamma$ des benutzten Absorptionskeils notiert. Ich habe nun zuerst in jeder Aufnahme durch die sämtlichen ⊙-Punkte, ohne mich um die zweite Punktreihe, welche die Helligkeit der Kanalstrahlen darstellt, zu kümmern, eine möglichst glatte Kurve gelegt, welche ich als die „Vergleichskurve" bezeichnen will. In richtigen Maßverhältnissen aufgetragen, müßte diese Vergleichskurve natürlich eine Exponentialkurve $I = a \cdot e^{-k\gamma \cdot x}$ sein, hier ist a ein konstanter Faktor, der für die verschiedenen Platten verschiedene Werte haben kann, x die Entfernung des Punktes von einem bestimmten Anfangspunkt in Millimetern[2]), I die Intensität des Lichtes in dem Punkt x, $k \cdot \gamma$ das oben schon erwähnte Absorptionsgefälle des Keiles. Der Faktor a ist fürs erste noch unbekannt, ich setze ihn zunächst gleich 1, und konstruiere die Kurve $I = e^{-k\gamma \cdot x}$. Diese Kurve liefert, allerdings in einer willkürlichen Einheit, den wirklichen Wert der Intensität, den jeder Punkt der „Vergleichskurve" repräsentiert.

Die Punkte der zweiten Zahlenreihe in jeder Aufnahme, der Intensität des Kanalstrahlenlichtes, sind von Hrn. Wien stets durch schräge Kreuze × markiert. Ich habe nun zu jedem

1) W. Wien, Ann. d. Phys. **66**. S. 232. 1921.

2) Ich rechne x in Millimetern, während Hr. Wien in seinen Arbeiten in cm rechnet.

×-Punkt den Punkt gleicher Schwärzung, d. h. gleicher Ordinate der Vergleichskurve aufgesucht und an der Exponentialkurve $I = e^{-k\gamma \cdot z}$ den entsprechenden Wert der Lichtintensität abgelesen. Auf diese Weise bekam ich für jede Platte eine Zahlenreihe, welche die Lichtintensität des Kanalstrahlenlichtes in unserer willkürlichen Einheit richtig darstellt. Die so gewonnenen Zahlenreihen sind in Tab. I und II aufgeführt, hier freilich schon multipliziert mit einem Faktor a, der in den Tabellen in der dritten Reihe für jede Platte angegeben ist. Endlich hat Hr. Wien bei jeder Aufnahme den Nullpunkt markiert, die Austrittsstelle des Kanalstrahls aus der Kapillare, welche daran zu erkennen ist, daß die Schwärzung der Platte hier plötzlich aufhört. Natürlich ist die Stelle des Nullpunktes bis auf einige Zehntel Millimeter unsicher, weil die Grenze nicht absolut scharf ist.

Innerhalb des ersten Millimeters geht die Schwärzung gegen den Nullpunkt sehr schnell herunter. Der Grund dafür ist, daß der Rand der Kapillare, aus welcher der Kanalstrahl austritt, von den Lichtkegeln der benachbarten Teile des Kanalstrahls einen Teil wegblendet, so daß die abbildende Linse von diesen Teilen nicht das volle Licht bekommt. Am meisten wird natürlich von dem Licht weggeblendet, welches der Kanalstrahl unmittelbar an der Austrittsstelle aussendet. Da die Linse so aufgestellt war, daß das Ende der Kapillare sich ungefähr vor ihrer Mitte befand, so wird von den Punkten der Austrittsstelle nur ungefähr die eine Hälfte der Linse bestrahlt, man bekommt demgemäß für diese Punkte auf der photographischen Platte eine Schwärzung, die ungefähr der Hälfte der wirklich vorhandenen Helligkeit entspricht. Mit zunehmender Entfernung von der Austrittsstelle nimmt der abgeblendete Teil schnell ab, und schon, ehe der Punkt einen vollen Millimeter von der Austrittsstelle entfernt ist, beleuchtet er die ganze Linse, von hier ab gibt die Schwärzung der Platte die unverminderte Helligkeit des Kanalstrahls an. Zur Konstruktion der Helligkeitskurve selber sind also die Messungen in den Punkten, die nur einige Zehntel Millimeter von der Austrittsstelle entfernt sind, nicht zu gebrauchen. Um so wertvoller sind sie aber, um den Nullpunkt der betreffenden Platte genauer festzulegen. Trägt man nämlich die in Tab. I und II aufgeführten Zahlenreihen in ein Koordinatensystem

ein, indem man von dem von Hrn. Wien angegebenen Nullpunkt ausgeht, so bemerkt man, daß die Punkte in dem allerersten Stück, wo die Schattenwirkung des Kapillarenendes bemerkbar ist, wild durcheinanderliegen. Man bringt aber, wie die beiden Zeichnungen Fig. 6 und Fig. 7 zeigen, Ordnung hinein, sobald man die Nullpunkte der einzelnen Platten in geeigneter Weise um wenige Zehntel Millimeter nach links oder nach rechts verschiebt. Man kann dann durch die Punkte, welche die gemessene Helligkeit in dem Bereich des Schattens des Kapillarenendes für die sämtlichen Platten darstellen, eine glatte Kurve legen, und man wählt den Nullpunkt nun so, daß diese Kurve in ihm gerade den halben Wert von derjenigen Helligkeit angibt, die man knapp an der Schattengrenze, aber schon jenseits von ihr, hat. Damit ist denn der Nullpunkt jeder Platte eindeutig festgelegt. In der zweiten Reihe der Tabellen I und II ist die Lage des von Hrn. Wien angegebenen Nullpunktes gegen den von mir in der eben beschriebenen Weise bestimmten Nullpunkt für jede Platte eingetragen. Man sieht, daß die Verschiebungen innerhalb der Fehlergrenzen bleiben. Wenn man nun, von dem so bestimmten Nullpunkt ausgehend die Intensitätskurven der einzelnen Platten alle aufzeichnet, zunächst gemessen an der Vergleichskurve $I = e^{-k\gamma \cdot x}$, so sieht man, daß sie noch nicht übereinstimmen. Vielmehr liegt die eine durchschnittlich höher, die andere durchschnittlich niedriger als eine mittlere Kurve. Man multipliziert deswegen die Intensitäten der einen mit einem konstanten Faktor der kleiner ist als 1, die der anderen mit einem Faktor größer als 1, bis alle Kurven sich möglichst gut einer einzigen mittleren anpassen. Nennen wir den so bestimmten Maßfaktor einer Platte a, so können wir auch sagen, daß wir die Intensitätsmessungen der betreffenden Platte auf die Vergleichskurve $I = a \cdot e^{-k\gamma \cdot x}$ bezogen haben. In der dritten Reihe der Tabellen I und II ist die Gleichung der Vergleichskurve, die zu den in den folgenden Reihen angegebenen Intensitätswerten geführt hat, für jede Platte angegeben. Nach dem eben beschriebenen Verfahren sind die Maßfaktoren a relativ zueinander bestimmt, ein allen gemeinsamer Faktor bleibt noch zu beliebiger Verfügung. Wir werden gleich sehen, wie in den folgenden Zahlentabellen über diesen Faktor verfügt worden ist.

Tabelle I. H_β. 4500 Volt.

Platte	a_2	a_3	a_5	a_6	a_7	a_{12}	a_{13}
Nullpunkt	−0,04	+0,06	−0,34	−0,14	−0,24	−0,04	+0,06
Vergleichskurve	$0{,}990 \cdot e^{-0{,}138\,x}$	$0{,}917 \cdot e^{-0{,}138\,x}$	$0{,}956 \cdot e^{-0{,}138\,x}$	$0{,}956 \cdot e^{-0{,}138\,x}$	$0{,}970 \cdot e^{-0{,}138\,x}$	$0{,}956 \cdot e^{-0{,}137\,x}$	$0{,}932 \cdot e^{-0{,}137\,x}$
0,2 mm	0,502	0,594	—	—	—	—	—
0,3 „	0,666	0,687	0,338	0,487	0,410	0,577	0,625
0,5 „	—	0,789	0,561	0,677	0,561	0,738	0,820
0,7 „	—	—	0,663	—	—	—	—
1 „	0,762	0,776	0,786	0,759	0,800	0,810	0,759
2 „	—	0,697	—	0,728	0,707	0,677	0,669
3 „	0,646	0,590	0,663	0,654	0,646	0,592	0,592
4 „	0,564	0,518	0,561	0,571	0,584	0,554	0,533
5 „	0,526	0,461	0,507	0,507	0,487	0,475	0,461
6 „	0,441	0,444	0,444	0,446	0,410	0,410	0,444
7 „	0,379	0,376	0,403	0,379	0,376	0,362	0,410
8 „	0,318	0,315	0,349	0,308	0,331	0,338	0,341
9 „	0,272	0,270	0,297	0,277	0,302	0,292	0,302
10 „	0,243	0,249	0,259	0,256	0,263	0,243	0,287
11 „	0,210	—	—	—	0,233	0,210	0,236
12 „	—	—	—	—	—	0,185	—

Tabelle II. H_γ. 4500 Volt.

Platte	a_5	a_7	a_{15}	a_{16}	a_{17}	a_{18}
Nullpunkt	−0,15	−0,25	+0,10	+0,10	+0,15	+0,05
Vergleichskurve	$0{,}964 \cdot e^{-0{,}138\,x}$	$1{,}076 \cdot e^{-0{,}146\,x}$	$1{,}076 \cdot e^{-0{,}1465\,x}$	$1{,}0 \cdot e^{-0{,}1465\,x}$	$1{,}0 \cdot e^{-0{,}1465\,x}$	$1{,}0 \cdot e^{-0{,}1465\,x}$
0,25 mm	0,425	0,338	0,640	0,627	0,661	0,670
0,5 „	0,603	0,502	0,663	0,651	0,743	0,692
0,75 „	0,788	—	—	—	—	—
1 „	0,753	0,690	0,685	0,661	0,714	0,670
2 „	0,670	0,690	0,665	0,675	0,675	0,650
3 „	0,627	0,627	0,630	0,613	0,637	0,598
4 „	0,535	0,560	0,608	0,555	0,588	0,550
5 „	0,482	0,495	0,525	0,511	0,487	0,502
6 „	0,435	0,443	0,444	0,478	0,429	0,415
7 „	0,405	0,386	0,357	0,386	0,352	0,381
8 „	0,354	0,338	0,335	0,318	0,304	0,323
9 „	0,280	0,296	0,290	0,275	0,277	0,289
10 „	0,256	0,270	0,270	0,241	0,236	0,258
11 „	0,217	0,222	0,225	0,212	0,209	0,215
12 „	—	0,186	0,178	0,200	—	0,188
13 „	—	0,161	0,169	—	—	0,174

In diesen Tabellen steht in der ersten Reihe die Bezeichnung, welche Hr. W. Wien den Platten gegeben hat, in der zweiten Reihe die Entfernung des Wienschen Nullpunktes von dem

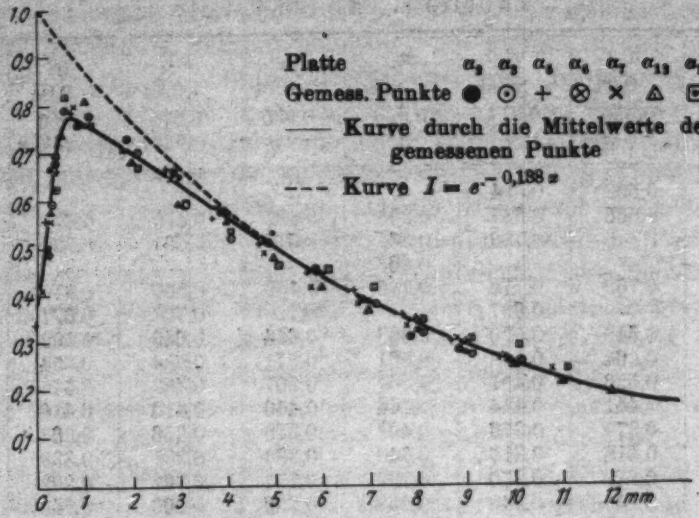


Fig. 6. H_β. 4500 Volt.

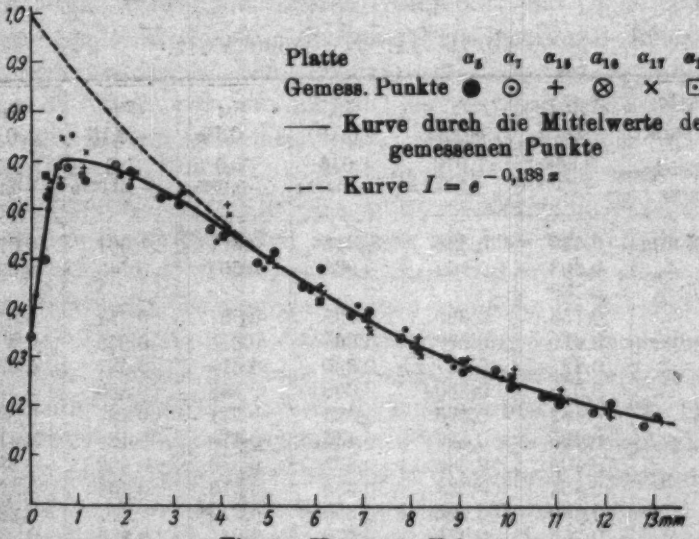


Fig. 7. H_γ. 4500 Volt.

von mir ermittelten Nullpunkt jeder Platte, in der dritten Reihe die Gleichung der von mir benutzten Vergleichskurve, man kann aus dieser Reihe sowohl das von Hrn. Wien angegebene Absorptionsgefälle des Absorptionskeils, als auch den von mir angenommenen Maßfaktor entnehmen, dabei

ist zu bemerken, daß ich x in Millimetern rechne, während Hr. Wien in Zentimetern rechnet. In den folgenden Reihen sind die mikrophotometrischen Messungsergebnisse aufgeführt, in der ersten Kolonne steht die x-Koordinate des betreffenden Punktes, und zwar vom Wienschen Nullpunkt ab gemessen, man muß also zu diesen Zahlen die in der zweiten Reihe stehenden Zahlen hinzuaddieren, um die Werte von dem von mir ermittelten Nullpunkt ab zu bekommen.

Sowohl die Nullpunktskorrektur, wie der Maßfaktor jeder Messungsreihe sind von mir durch wiederholtes Hin- und Herprobieren ermittelt. Trotzdem ließe sich wohl die eine oder die andere Zahl noch in dem Sinne verbessern, daß sich die ganze Messungsreihe dem mittleren Kurvenzug noch etwas besser anschmiegte. So zeigt beispielsweise ein Blick auf Fig. 7, welche die Zahlenreihen der Tabelle II darstellt, daß die Punktreihe der Platte a_{18} etwas besser liegen würde, wenn man den Nullpunkt noch um 0,2 mm weiter nach rechts verlegte, also statt $+0{,}05$ rechnete $+0{,}25$. Eine derartige kleine Änderung würde indessen einen so verschwindend kleinen Einfluß auf die Mittelwerte haben, daß es keinen Zweck hat, sie einzuführen.

Betrachtet man die Zeichnungen Fig. 6 und Fig. 7, so sieht man, daß entsprechend der Schwierigkeit der Messungen die einzelnen Punkte noch eine recht große Streuung haben. Besonders groß wird die Streuung für die großen Intensitäten. Hier ist zu bemerken, daß auf den Platten a_5, a_7, a_{15} für H_γ die von Hrn. W. Wien aufgenommenen Vergleichskurven nicht bis zu den größten Intensitätswerten reichen, die größten Werte sind bei diesen Platten durch Extrapolation gewonnen. Dagegen ist für die Reihen a_{16}, a_{17}, a_{18} überall interpoliert. Trotzdem habe ich der Einfachheit halber bei der Mittelwertbildung alle Zahlen als gleichwertig gerechnet.

Die Tabellen III und IV geben die Mittelwerte der Zahlenreihen von I und II.

Durch diese Punkte sind die ausgezogenen Kurven in Fig. 6 und 7 gelegt.

Um zu untersuchen, ob die Zahlenwerte der Tabelle III und IV sich durch eine Exponentialfunktion darstellen lassen, habe ich $\log I$ als Funktion von x in ein Koordinatennetz eingetragen. Man sieht dann ganz deutlich, daß die sämtlichen

Tabelle III. H_β. 4500 Volt.

x	Helligkeit	Zahl der Messungen
−0,04	0,338	1
+0,06	0,410	1
+0,16	0,517	3
+0,26	0,600	4
+0,36	0,663	4
+0,53	0,782	3
0,90	0,780	7
1,94	0,695	5
2,90	0,626	7
3,90	0,555	7
4,90	0,490	7
5,90	0,436	7
6,90	0,383	7
7,90	0,328	7
8,90	0,287	7
9,90	0,257	7
10,935	0,222	4
11,96	0,185	1

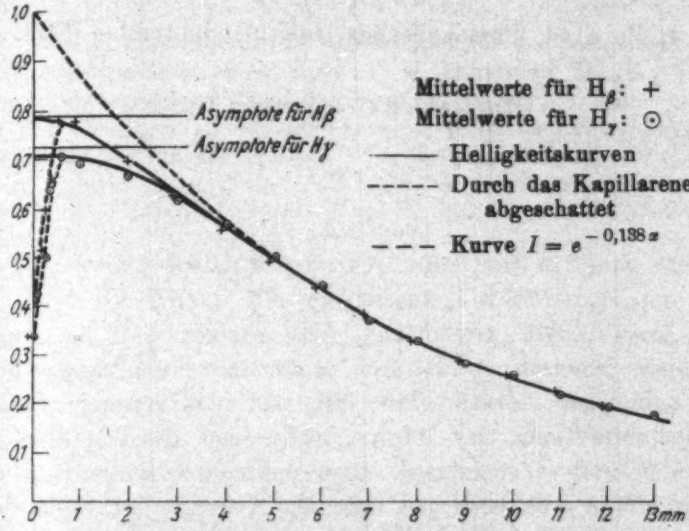
Tabelle IV. H_γ. 4500 Volt.

x	Helligkeit	Zahl der Messungen
0,0	0,338	1
0,1	0,425	1
0,25	0,502	1
0,35	0,640	5
0,60	0,707	5
1,0	0,696	6
2,0	0,671	6
3,0	0,622	6
4,0	0,566	6
5,0	0,500	6
6,0	0,441	6
7,0	0,377	6
8,0	0,328	6
9,0	0,285	6
10,0	0,255	6
11,0	0,217	6
12,0	0,188	4
12,97	0,168	3

$\log I$ für die größeren Werte x sehr genau durch eine lineare Funktion darzustellen sind, aber von $x = 4$ an abwärts rücken die Werte systematisch mehr und mehr unter diese Gerade. Dadurch wird aufs deutlichste bewiesen, daß nur für $x > 4$ die Helligkeit I als Exponentialfunktion von x berechnet werden kann, unterhalb $x = 4$ ergibt sich ein abweichendes Verhalten gerade in dem Sinne der oben angestellten theoretischen Erwägungen. Wie Hr. W. Wien schon in seiner ersten Veröffentlichung[1]) bemerkt hat, ist der Exponentialfaktor für die Helligkeitskurve bei größeren x für H_β und für H_γ (auch für H_α) der gleiche. Ich habe gefunden, daß beide Kurven am besten wiedergegeben werden durch $a \cdot e^{-0{,}138\,x}$. Um die beiden Kurven miteinander vergleichen zu können, habe ich den noch verfügbaren Maßfaktor (vgl. S. 254) so gewählt, daß das Ende der beiden Intensitätskurven für $x > 4$ durch dieselbe Funktion und zwar durch $e^{-0{,}138\,x}$ wiedergegeben wird. In den Figg. 6 u. 7 ist die Kurve $I = e^{-0{,}138\,x}$ zum Vergleich schraffiert eingetragen. Man sieht ganz deutlich schon von $x = 5$ an die Abweichung.

1) W. Wien, Ann. d. Phys. 60. S. 629. 1919.

In Fig. 8 findet man die Mittelwerte aus Tabelle III und IV in ein Koordinatennetz eingetragen. Man sieht, daß diese Mittelwerte für beide Funktionen einen schönen glatten Verlauf ergeben. Durch die große Zahl der Messungen sind die Fehler der einzelnen Messungsreihen offenbar schon gut ausgeglichen. Man erkennt deutlich, daß, abgesehen von dem gemeinsamen Ende für große x, die Helligkeitskurve für das H_β-Licht ganz anders verläuft als für das H_γ-Licht. Die Abweichungen der beiden Punktreihen bei kleinen Werten von



Kurven der Kanalstrahlenhelligkeit.

Fig. 8.

x sind ganz systematisch, so daß eine Täuschung durch Beobachtungsfehler als ausgeschlossen angesehen werden darf.

Sehr deutlich tritt bei beiden Kurven die bei ungefähr 0,7 mm plötzlich einsetzende Schattenwirkung des Kapillarendes hervor. Zieht man die Kurven von 0,7 mm an in einem möglichst glatten Zuge weiter, so ergibt sich ganz die von der Theorie vorhergesagte Form. Ich habe in der Zeichnung Fig. 8 für jede der beiden Kurven die Asymptote eingetragen, welcher sich der Kurvenanfang nach einem Exponentialgesetz zu nähern scheint, und welche ganz das Analogon der Endasymptote ($I = 0$) darstellt. Die Anfangsasymptote für H_β ist: $I = 7{,}9$, die für H_γ: $I = 7{,}27$.

Die Diskussion der neuen Wienschen Messungen hat also ergeben:

1. Die Helligkeitskurve des Kanalstrahlenlichtes läßt sich nur für größere Abstände von der Austrittsstelle durch eine Exponentialfunktion wiedergeben.

2. Der Verlauf der Helligkeitskurve in der Nähe der Austrittsstelle scheint mit dem Verlauf übereinzustimmen, welcher nach der in dieser Arbeit entwickelten Theorie zu erwarten ist.

Halle a. S., Physikalisches Institut, September 1921.

(Eingegangen 17. September 1921.)

3. *Spannungsgefälle und vertikaler Leitungsstrom in der freien Atmosphäre, nach Messungen bei Hochfahrten im Freiballon;* von *E. Everling und A. Wigand.*

Inhalt: 1. Aufgabe. — 2. Meßverfahren für das Spannungsgefälle. — 3. Ergebnisse der Messungen. — 4. Erörterung der Ergebnisse; a) normaler vertikaler Verlauf des Spannungsgefälles, b) zeitlicher Verlauf und Störungen an Schichtgrenzen, c) vertikaler Leitungsstrom. — 5. Aufgaben für die Weiterarbeit. — 6. Zusammenfassung.

1. Aufgabe.

Bei zwei Hochfahrten im Freiballon hat der eine von uns (W.) bzw. Hr. Lutze die elektrische *Leitfähigkeit*[1]) der Luft gemessen, der andere (E.) gleichzeitig Relativwerte des *Spannungsgefälles*[2]) bestimmt; *Relativwerte* deshalb, weil der Spannungsunterschied nur *eines* Meßkollektors gegen den ausgeglichenen Korb beobachtet wurde, was zur Vereinfachung der Ausrüstung vor allem beim Zusammenarbeiten mehrerer Beobachter im engen Korbe und bei Hochfahrten mit künstlicher Atmung zweckmäßig erschien („Einkollektorverfahren" von E.). Diese Messungen bedurften der Auswertung durch Versuche an einem Freiballonmodell im künstlichen elektrischen Felde, womit bald nach den Fahrten begonnen wurde. Der Krieg verzögerte aber diese Versuche, so daß erst jetzt das Ergebnis vorliegt[3]), auf Grund dessen die *Absolutwerte* des Spannungsgefälles berechnet und Angaben über seinen normalen vertikalen Verlauf sowie die zeitlichen Schwankungen und Störungen gemacht werden können.

1) A. Wigand, Ann. d. Phys. **66**. S. 81. 1921 (Fahrten 3 und 4); vorläufige Mitteilung: Verhandl. d. D. Phys. Ges. **16**. S. 232. 1914.

2) E. Everling, Verhandl. d. D. Phys. Ges. **16**. S. 240. 1914 (vorläufige Mitteilung).

3) Wilhelm Müller, Diss. Halle 1920; Ann. d. Phys. **63**. S. 585. 1920.

Zugleich läßt sich auch die Größe des *vertikalen Leitungsstromes*, des Produktes aus Leitfähigkeit und Spannungsgefälle, angeben, vor allem seine Änderungen mit der Höhe, woraus Aufschlüsse zum luftelektrischen Grundproblem der Entstehung und Erhaltung des elektrostatischen Erdfeldes zu erwarten sind. Denn es besteht bei diesem Problem die Frage, ob im Zusammenhang mit der meteorologischen Schichtung der Atmosphäre oder unabhängig davon *Quellen und Senken des Vertikalstroms* auftreten, was sich aus seiner Änderung mit der Höhe erschließen läßt.

2. Meßverfahren für das Spannungsgefälle.

Der Grundgedanke der vereinfachten Spannungsgefällemessung war folgender: statt der üblichen[1]) zwei Meßkollektoren weit unter dem Ballon wird nur ein einziger seitlich vom Korbe etwa in Korbbodenhöhe verwendet, und man mißt den Spannungsunterschied dieses Meßkollektors gegen den Korb, der durch Tropfausgleicher elektrostatisch ausgeglichen und mit der Ballonkugel und dem Elektrometergehäuse leitend verbunden ist.

Bei den Modellversuchen stellte es sich heraus, daß der ausgeglichene Zustand sich zwar jederzeit scharf wiederherstellen läßt, daß es jedoch nur bei sehr stark wirkendem Korbausgleicher möglich ist, die im deformierten Erdfelde influenzierte positive Korbladung so weit zu entfernen, daß nahe am Korbe dauernd ein nur verschwindend kleines Feld herrscht. Denn wenn, wie besonders in größeren Höhen bei hoher Leitfähigkeit der Luft, die natürliche Elektrizitätszerstreuung durch die Oberfläche der Ballonkugel beträchtlich ist, nimmt der Ballon nicht das Potential des Bezugspunktes am Korbausgleicher an, sondern das Potential eines höherliegenden Punktes. Dadurch wird sich die Feldverteilung um den Ballon und damit auch der Reduktionsfaktor für die Umrechnung der gemessenen relativen Werte des Spannungsgefälles auf die Absolutwerte mit der Leitfähigkeit der Luft, also auch mit der Höhe ändern.

---

1) Vgl. F. Linke, Abhandl. d. Göttinger Ges. d. Wiss., Math.-phys. Klasse, N. F. III. Nr. 5. 1904; ferner W. Müller, a. a. O., S. 586 bis 587 und S. 618 bis 619.

Nach dem Ergebnis von Müllers Messungen soll bei späteren Aufstiegen der Meßkollektor etwa an der gleichen Stelle, aber der Ballonausgleicher möglichst genau in solcher Höhe angebracht werden, daß dem Ballon das Potential, das er ohnehin durch natürliche Zerstreuung anzunehmen strebt, eindeutig aufgezwungen wird. Das ist zwar weniger bequem beim Anbringen und Regeln des Ausgleichers, aber immerhin noch vorteilhafter als das Zweikollektorverfahren, bei dem man eine ähnliche Lage des Ballonausgleichers gewählt hat. Mit dieser Änderung wird dann das Einkollektorverfahren allen Ansprüchen an Meßgenauigkeit genügen. Die zugehörige Bestimmung der Felddeformation ist für alle Ballongrößen mit hinreichender Genauigkeit bereits in der Müllerschen Arbeit enthalten. Auch ist durch die von Müller bei einer Ballonfahrt ausgeführten Vergleichsmessungen nach beiden Verfahren der Reduktionsfaktor der Modellversuche kontrolliert worden: es ergaben sich nach dem Einkollektorverfahren und mit zwei Kollektoren übereinstimmende Werte des Spannungsgefälles.

Die elektrische Ausrüstung des Ballons und seine Ausgleichung bei den Fahrten ist von dem einen von uns bereits beschrieben worden.[1])

Als Meßkollektor diente der Lutzesche Spritzkollektor[2]) mit Druck- und Saugwirkung (Zerstäuber), der von E. für Ballonzwecke in Form und Aufhängung etwas abgeändert wurde (Fig. 1 und 2 rechts). Die Kugelgestalt sollte seine Kapazität und damit die Einstellzeit möglichst herabsetzen, damit auch die Beobachtung rascher Änderungen des Spannungsgefälles ermöglicht würde. Der Durchmesser der Kugel betrug 10 cm. Für das aus Kollektor, Leitungsdraht und Elektrometer bestehende System betrug die Einstellzeit 3 bis 5 Sekunden. Der Kollektor hing an einem gerieften und

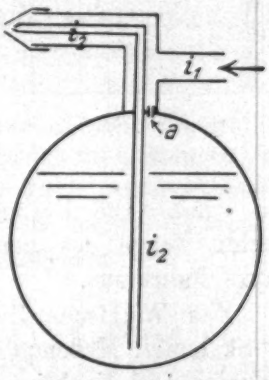


Fig. 1. Spritzkollektor mit Druck- und Saugwirkung.

1) A. Wigand, Ann. d. Phys. 66. S. 81. 1921. Abschn. 2b.

2) G. Lutze, Verhandl. d. D. Phys. Ges. 15. S. 1100. 1913; Phys. Zeitschr. 14. S. 1148. 1913.

paraffinierten Hartgummizylinder (Fig. 2 rechts oben). Mit ähnlich beschaffenen Hartgummiröhren war der Gummischlauch isoliert, der zum Trockenrohr und zum Gummihandgebläse im Korbe führte. Als schwer gefrierende und gut leitende Spritzflüssigkeit wurde ein Gemisch von Kochsalzlösung mit Alkohol

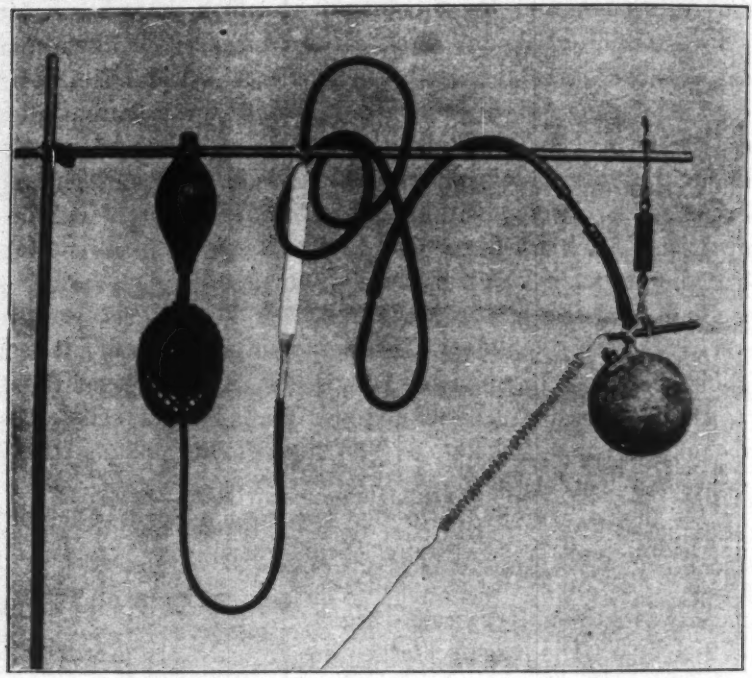


Fig. 2. Spritzkollektor, Isolatoren, Schlauch, Trockenrohr und Handgebläse.

verwendet. Die Füllung des Kollektors von etwa $^1/_2$ Liter reichte wegen des geringen Flüssigkeitsverbrauchs für eine ganze Fahrt aus.

Das Wulfsche Zweifadenelektrometer von etwa 2 Volt je Skalenteil Meßempfindlichkeit hing mit drei Schnüren am Äquator und Korbring des Ballons und war so praktisch erschütterungsfrei. Ein dünner Draht führte frei zum Meßkollektor.

Der Ort des Meßkollektors in der Nähe einer unteren Korbecke wurde in bezug auf die drei Korbkanten festgelegt;

bei der Modellmessung wurde das Feld an der entsprechenden Stelle besonders genau gemessen. Was sonst aus dem Korbe hing, war von jener Ecke möglichst weit entfernt angebracht.

Besitzt der Ballon eine negative Eigenladung, so muß die als Maß des Spannungsgefälles verwertete Spannungsdifferenz des Meßkollektors gegen den Ballonkorb zu gering ausfallen, da die Influenzladung des Korbes im deformierten Felde positiv ist.[1]) Wird dem Ballon andererseits eine positive Eigenladung erteilt, was nach den Feststellungen von Ebert, Gerdien, Dember und anderen Beobachtern infolge der Abgabe von trockenem Sandballast einzutreten pflegt, so findet man zunächst, bis zur Einstellung des Gleichgewichtszustands der Ballonausgleichung, zu hohe Werte des Spannungsgefälles.

3. Ergebnisse der Messungen.

In den Tabellen 1—4 werden als Nachtrag zu der vorangehenden Abhandlung[2]) (Fig. 2—5) die auf das Wesentliche gekürzten und ausgewerteten Fahrtberichte der vier Ballonfahrten mit Leitfähigkeitsmessungen mitgeteilt. Die in Klammern gesetzten Werte für Luftdruck und Höhe sind nach dem Barogramm interpoliert. Als relative Feuchtigkeit ist zunächst wie üblich die auf den Sättigungsdruck über Wasser bezogene (R_w) angegeben. In der folgenden Spalte steht dann bei Temperaturen unter 0° auch die relative Feuchtigkeit bezogen auf Sättigung über Eis (R_e), wie sie zur Beurteilung der Frostübersättigung erforderlich ist.

Das Spannungsgefälle wurde von E. beobachtet bei der 3. und 4. der Fahrten mit Leitfähigkeitsmessungen am 4. August 1913 und am 9. September 1913[3]), außerdem von W. Müller[4]) am 18. Dezember 1919 im Ballon „Barbara". Tabelle 5 und Fig. 3 enthalten die Mittelwerte.

---

1) Vgl. W. Müller, a. a. O. Fig. 10 und 17, S. 605 und 614. Die hierauf bezüglichen Bemerkungen bei E. Everling, a. a. O. S. 243 unten und 244 Mitte sind demgemäß zu berichtigen.

2) A. Wigand, Ann. d. Phys. 66. S. 81. 1921.

3) Auch bei der 1. Fahrt mit Leitfähigkeitsmessungen wurde das Spannungsgefälle von E. beobachtet; die Ergebnisse werden jedoch wegen teilweisen Versagens der Meßanordnung nicht mitgeteilt.

4) W. Müller, a. a. O. S. 611—613.

Tabelle 1.

Fahrt 1, Fahrtbericht.

Datum: 12. Juli 1913.
Ballon: „Nordhausen". (1680 m³) mit Wasserstoff.
Dauer: 6 h 9 min; Luftlinie: 188 km.
Mittlere Geschwindigkeit: 31 km/h; mittlere Fahrtrichtung: SzE.
Gipfelhöhe: 5430 m um 1 p 3.
Tiefste Temperatur: − 12,2° in 4980 u. 5400 m.
Führer: Wigand.
Beobachter: 1. Wigand (ultraviolette Sonnenstrahlung, Kondensationskernzahl).
2. Lutze (luftelektrische Empfangsstörung der drahtlosen Telegraphie).
3. Everling (Spannungsgefälle).
4. Bongards (Leitfähigkeit).

Zeit h	m	Luftdruck in mm	Seehöhe in m	Temp. in °C.	Dampfdruck in mm	relat. Feucht. R_w %	R_e %	Fahrtrichtg. Geschwind. in km/h	Wetter	Bemerkungen
8ª	30	756	85	14,7	9,4	75	—	—	Ci, ACu, StrCu, ∞^2, $\odot^0$	(Bitterfeld)
	41	756	85	—	—	—	—	—		Abfahrt
	46	718	500	—	—	—	—	SE 24	keine $\odot$	
	56	721	470	—	—	—	—	SSE 33	$\odot^3$, ∞-Grenze scharf	
9	7,5	723	450	12,3	8,2	76	—	—		Isothermie
	9	720	480	12,1	8,3	78	—	—		
	33	726	410	12,2	8,3	78	—	—		
	39	729	380	13,0	8,4	75	—	SE 27	∞-Grenze unscharf	(Jesewitz)
	52,5	733,5	330	13,2	8,7	78	—	—		
10	5	677,5	970	8,9	7,2	84	—	—		
	17	—	(1500)	—	—	—	—	SSE 37		(Grimma)
	22	621	1670	5,2	4,1	62	—	—	Zweite ∞-Grenze scharf	Isotherm.
	34,5	598	1970	5,2	3,0	45	—	SSE 44	Oben Str mit Fransen	(Colditz)
	36	582	2200	3,2	3,3	57	—	—	Eiskristalle im Korb, Schneeflocken. Cu mit Wogenbildung unten	
	39	567,5	2400	3,1	3,2	56	—	—		
	47	582	2200	—	—	—	—	S 48		(Rochlitz)
	50	577,5	2260	1,3	3,1	61	—	—		
11	8	533	2900	− 4 2	—	—	—	—		Inversion
	14	526	3020	− 3,9	3,1	91	94	SE 53	Schneetreiben, StrCu unten geschlossen	(Chemnitz-West)
	31	507,5	3300	− 3,5	3,4	96	98	—		

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Zeit h m	Luftdruck in mm	Seehöhe in m	Temp. in °C.	Dampfdruck in mm	relat. Feucht. R_w %	relat. Feucht. R_ε %	Fahrtrichtg. Geschwind. in km/h	Wetter	Bemerkungen
11 40	504	3350	− 3,0	3,4	92	95	—	⊙[1]. AStr in Ballonhöhe, darüber Cu gegen blauen Himmel	Inversion
42	502,5	3380	− 3,4	3,3	92	95	—		
59	481	3720	− 5,4	2,9	95	100	—		
12P 38	404	5120	− 10,6	1,9	91	100	—		Inversion von 4980 m an
57	393,5	5400	− 12,2	1,5	80	90	—		
1 3	392	5430	—	—	—	—	—	⊙[1−2]. CiStr oben. 2 Halos. Schneetreiben	Gipfelhöhe
9,5	413	4980	− 12,2	1,6	89	100	—		Inversion bis 5120 m
20	—	(5000)	—	—	—	—	—	Untersonne	
2 33	—	(1000)	—	—	—	—	SSW 29		(Sandau, Böhmen)
50	—	—	—	—	—	—	SSE 33		Landung (Dreihaken bei Marienbad, Böhmen)
3 6	—	—	+ 16,0	9,4	69	—	—		

Tabelle 2.

Fahrt 2, Fahrtbericht.

Datum: 27. Juli 1913.
Ballon: „Nordhausen“ (1680 m³) mit Wasserstoff.
Dauer: 4 h 53 min; Luftlinie: 39 km.
Mittlere Geschwindigkeit: 8,4 km/h; mittlere Fahrtrichtung: SW.
Gipfelhöhe: 6310 m um 11a 48. Tiefste Temp.: − 21,0° in 6225 m.
Führer: Wigand.
Beobachter: 1. Wigand (ultraviolette Sonnenstrahlung, Leitfähigk.).
2. Kolhörster (durchdringende Strahlung).

Zeit h m	Luftdruck in mm	Seehöhe in mm	Temp. in °C.	Dampfdruck in mm	relat. Feucht. R_w %	relat. Feucht. R_ε %	Fahrtrichtg. Geschwind. in km/h	Wetter	Bemerkungen
6a 18	758,6	85	14,1	11,4	95	—	—	AStr in Auflösung, ∞, ⊙[2]	(Bitterfeld)
7 35	758,6	85	—	—	—	—	—		Abfahrt } Inversion
43	716,1	580	—	—	—	—	—	∞-Grenze scharf	
44	711,5	630	19,0	9,6	59	—	—		
45	708,4	665	18,7	9,4	58	—	WSW 4	∞. ⊙[2]	(Grube Antonie)
52	677,1	1050	14,2	8,4	69	—	—		
53	674,4	1085	14,0	8,2	68	—	—		

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Zeit h	Zeit m	Luftdruck in mm	Seehöhe in m	Temp. in °C.	Dampfdruck in mm	relat. Feucht. R_w %	relat. Feucht. R_e %	Fahrtrichtg. Geschwind. in km/h	Wetter	Bemerkungen
8	0	(666)	(1190)	—	—	—	—	WSW 8		(Sandersdorf)
	3	666,5	1185	13,3	7,4	65	—	—	∞-Streifen in Ballonhöhe, AStr⁰, ⊙²	Gleichgewicht
	25	662,4	1235	12,8	7,1	64	—	—	∞	
	58	682,3	985	14,6	8,7	70	—	—		
9	7	(644)	(1480)	—	—	—	—	WSW 9	Cu-Bildung im S u. SE. 3 ∞-Grenzen im W erkennbar	(Straße Spören–Dölsdorf gekreuzt)
	14	633,1	1610	9,2	7,7	89	—	—		
	16	639,3	1530	9,6	7,6	86	—	—		
	30	584,7	2240	4,2	5,4	87	—	—		
	49	590,3	2160	4,3	5,6	91	—	—	Cu auch im SW, Köpfe über ∞-Grenze. Zweite ∞-Grenze unscharf, höher	
	57	598,7	2050	—	—	—	—	—	Großer Cu im NW in Ballonhöhe. ∞-Grenze scharf	
10	2	(542)	(2830)	—	—	—	—	—		
	12	529,4	3010	− 0,4	3,5	78	78	—		
	25	493,3	3560	− 5,0	2,7	86	90	—	In Höhe durchbrechender CuNi. Himmel blau, nicht ∞-frei, um die Sonne weißl.	
11	3	442,9	4410	− 8,7	1,3	53	58	—		
	15	418,8	4850	− 10,4	0,68	33	36	SW 7		(Halle a. S., Güterbahnhof)
	27	390,9	5410	− 16,0	0,44	33	38	—	Über CuNi-Höhe	
	40	368,8	5845	− 17,3	0,35	29	34	—	CuNi-Türme höher als Ballon, Donner	
	48	(347)	(6310)	—	—	—	—	—	Nahe CuNi-Bildung, häufig Donner	Gipfelhöhe
	49	350,9	6225	− 21,0	0,13	15	18	—		
12ᵖ	28	—	—	—	—	—	—	SW 11,5	Gewitter bleibt auf dem rechten Saaleufer	Landung (2 km nördl. Lauchstedt)
	50	754,3	135	+ 25,6	12,9	53	—	—		

Tabelle 3.

Fahrt 3, Fahrtbericht.

Datum: 4. August 1913.
Ballon: „Berlin“ (2200 m³) mit Wasserstoff.
Dauer: 4 h 57 min; Luftlinie: 77 km
Mittlere Geschwindigkeit: 16 km/h; mittl. Fahrtrichtung: ESE.
Gipfelhöhe: 8510 m um 11a 33. Tiefste Temp.: − 33,6° in 8450 m.
Führer: Everling.
Beobachter: 1. Everling (Spannungsgefälle).
2. Lutze (Leitfähigkeit).

Zeit h	Zeit m	Luftdruck in mm	Seehöhe in m	Temp. in °C.	Dampfdruck in mm	relat. Feucht. R_w %	relat. Feucht. R_e %	Fahrtrichtg. Geschwind. in km/h	Wetter	Bemerkungen
7a	42	754,6	85	18,4	11,7	74	—	—	Str im E. ∞. ⊙²	(Bitterfeld) Abfahrt
	58	754,6	85	—	—	—	—	—		
8	3	(645)	(1400)	—	—	—	—	—	∞-Grenze scharf, im W Cu darauf, darüber AStr	
	8	583,7	2240	6,5	3,8	52	—	SE		
	22	564,5	2525	4,6	3,6	56	—	—	Rings Cu in gleicher Höhe	
	43	561,2	2575	4,2	3,2	52	—	—		
	52	516,3	3250	1,8	1,5	29	—	—		
	55	(509,5)	(3355)	1,6	0,95	18	—	E 20	Zweite ∞-Grenze über Cu-Niveau scharf. Himmel blau, wolkenlos. AStr im N	(Schwemsal nordöstlich Düben)
9	9	468,0	4035	− 0,9	0,82	19	19	—		Isothermie
	29	444.2	4460	− 1,1	0,61	14	15	—		
	45	400,9	5245	−10,5	0,21	10,1	11,1	—		
10	5	344,1	6425	−18,0	0,03	2,7	3,1	—		
	9	(342)	(6480)	—	—	—	—	ESE20		(7km nordwestl. Torgau)
	27	338,9	6550	−18,9	0,00	0,0	0,0	—	Unten unterbrochene Cu-Decke. Himmel nicht ganz rein blau	
	28	(337)	(6595)	−19,1	0,03	2,9	3,5	—		
	42	(313)	(7130)	−23,4	0,02	2,8	3,5	—		
	48	311,1	7175	−23,9	0,01	1,5	1,9	SE 12		(Torgau)
	51	272,8	8120	−30,0	0,00	0,0	0,0	—		
11	18	260,7	8450	−33,6	0,00	0,0	0,0	—		
	33	(258,7)	(8510)	—	—	—	—	—		Gipfelhöhe
	36	270,6	8180	−30,5	0,00	0,0	0,0	—		
	40	(268)	(8245)	—	—	—	—	SE 5	CuNi im SE	(5 km südöstlich Torgau)
12p	55	—	—	—	—	—	—	ESE14	Bodenböen. ⊙².	Landung (2 km südöstl. Prieschka bei Liebenwerda)
1	59	751,0	95	+27,3	25,3	94	—	—		

Tabelle 4. Fahrt 4, Fahrtbericht.

Datum: 9. September 1913.
Ballon: „Düsseldorf II“ (2200 m³) mit Wasserstoff.
Dauer: 8 h 41 min; Luftlinie: 265 km.
Mittlere Geschwindigkeit: 31 km/h; mittlere Fahrtrichtung: NE.
Gipfelhöhe: 9005 m um 1 p 5. Tiefste Temp.: − 39,2° in 8915 m.
Führer: Wigand.
Beobachter: 1. Wigand (Leitfähigkeit, ultraviolette Sonnenstrahlg.)
2. Everling (Spannungsgefälle).

Zeit h	Zeit m	Luftdruck in mm	Seehöhe in m	Temperatur in °C.	Dampfdruck in mm	relativ. Feucht. R_w %	relativ. Feucht. R_ε %	Fahrtrichtg. Geschwind. in km/h	Wetter	Bemerkungen
6ª	50	758,0	85	7,9	7,7	96	—	—	Tau. Schwacher Bodennebel, in ∞ übergehend. ⊙¹⁻²	(Bitterfeld)
7	50	758,0	85	11,0	8,7	88	—	—	∞-Grenze unscharf. ⊙²	
8	13	758,0	85	—	—	—	—	—		Abfahrt Gleichgew.
	15	(739)	(300)	—	—	—	—	—		Inversion
	18	739,4	295	14,1	7,8	65	—	—		
	21	736,8	325	14,2	7,6	62	—	—	∞-Grenze mäßig scharf. Nebelreste	
	32	(648)	(1410)	—	—	—	—	—	∞-Grenze scharf. Dünner Str in N, darüber Himmel dunkelblau	
	35	623,0	1740	9,3	1,9	21	—	NNE		Isothermie
	37	605,9	1985	9,1	1,7	19	—	—		
	57,5	513,5	3340	1,4	1,0	20	—	—		Gleichgewicht
9	4,5	508,6	3415	0,6	0,91	19	—	—		
	32	500,6	3545	1,2	0,57	11	—	—		Inversion
	37	507,1	3440	0,7	0,70	14	—	—		
	40,5	502.5	3515	1,1	0,77	16	—	—		
	47	(498)	(3590)	—	—	—	—	NE 25		(2 km nördlich Kemberg)
10	5	(452)	(4365)	—	—	—	—	NE 32		(Elbe gekreuzt bei Gallien)
	14,5	439,6	4580	− 5,0	0,24	7,6	7,9	—	Im N und E je ein kleiner Cu, am Horizont weißer ∞, Ci, Zenith klar. ⊙²	
	45	356,1	6200	−17,9	0,19	17	20	—		
	50,5	361,3	6080	−17,2	0,18	15	18	—	Zahlreiche Cu im N, darüb. Str u. Ci	
11	14,5	(350)	(6320)	—	—	—	—	NE 34		(7 km nordwestl. Luckenwalde)
	30	302,5	7365	−28,1	0,03	6,4	8,3	—		
	41,5	261,4	8415	−34,8	0,00	0,0	0,0	—		
	51	(255,5)	(8580)	−36,4	0,01	4,8	7,1	—		Gleichgewicht

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Zeit h m	Luftdruck in mm	Seehöhe in m	Temperatur in °C.	Dampfdruck in mm	relativ. Feucht. R_w %	relativ. Feucht. R_z %	Fahrtrichtg. Geschwind. in km/h	Wetter	Bemerkungen
12P 4	252,5	8665	−37,4	0,04	21	31	—		Isothermie bis 8800 m
39	243,8	8915	−39,2	0,03	19	30	—		
46	(242)	(8970)	—	—	—	—	NE 30		(Wald bei Grünau)
55,5	245,4	8870	−38,9	0,015	9,4	15	—		
1 5	(240,8)	(9005)	—	—	—	—	—		Gipfelhöhe
11	247,8	8800	−37,4	—	—	—	—		Isothermie von 8665 m an
2 27	605,5	1990	+ 8,3	2,0	24	—	NE 37	In Cu-Höhe. ⊙²	(Münd. der alten Oder in die Oder bei Hohensaathen) Inversion
50	621,6	1765	6,2	4,2	59	—	—		Gleichgew. Inversion
52	628,4	1670	6,3	6,1	85	—	—		Isothermie
57	631,2	1630	6,4	6,3	87	—	—		
3 9	668,3	1150	10,2	7,1	68	—	—		
32	—	(1000)	—	—	—	—	NE 31		(Selchow nordöstlich Königsberg i. N.)
4 54	—	—	—	—	—	—	NE 29		Landung (4 km nordnordwestl. Bhf. Stargard in P.)
5 21	758,1	55	20,8	9,6	52	—	—		

In der vierten Spalte der Tab. 5 ist statt des „Reduktionsfaktors", mit dem man das gestörte Gefälle (dV/dh gemessen in Volt/m) multiplizieren muß, um dessen wahren Wert zu erhalten[1]), der „Umrechnungswert" angegeben, der durch Multiplikation mit dem beobachteten Spannungsunterschied zwischen Meßkollektor und Korb auf das absolute Spannungsgefälle führt. Früher wurde dieser von E. und Müller ebenfalls als Reduktionsfaktor bezeichnet, doch handelt es sich hier streng genommen um eine in reziproken Metern ausgedrückte Größe.

Für diesen Umrechnungswert hat Müller[2]) aus seinen Messungen folgendes abgeleitet: als untere Grenze für größere

1) H. Ebert u. W. Lutz, Beitr. z. Phys. d. fr. Atm. 2. S. 184. 1908.
2) W. Müller, a. a. O. S. 617—618.

Tabelle 5.

Mittelwerte des Spannungsgefälles.

Zeit	Höhe (Mittelwert) km	Ablesung (Mittelwert) Volt	Umrechnungswert[1]) m^{-1}	Absolutes Spannungsgefälle Volt/m
4. Aug. 1913, $8^a 42$	2,54	113,5	0,24	27,2
$9^a 11$ bis $9^a 27$	4,35	80,6	0,22	17,7
$10^a 09$ „ $10^a 33$	6,58	44,2	0,20	8,8
$11^a 36$	8,18	36,2	0,18	6,5
9. Sept. 1913, $9^a 26$ bis $9^a 43$	3,54	94,4	0,23	21,7
$11^a 14^1/_2$	6,32	36,8	0,20	7,4
$11^a 58$ bis $12^p 02$	8,62	35,6	0,18	6,4
$12^p 12$ „ $12^p 21$	8,79	33,5	0,18	6,0
$12^p 27$ „ $12^p 43$	8,92	30,5	0,18	5,5
$12^p 46$	8,97	21,8	0,18	3,9
$1^p 16$	8,80	22,8	0,18	4,1
18. Dez. 1919, $1^p 24$ bis $2^p 20$	2,95	44,5	0,44/1,25	15,7

Höhen, wo die natürliche Zerstreuung am Ballon die Ausgleicherwirkung am Korbe überwiegt, den Wert 0,18; als obere Grenze bei relativ kräftiger Ausgleicherwirkung am Korbe den Wert 0,26. Am wahrscheinlichsten ist für Höhen bis etwa 3 km der Wert 0,24, für große Höhen über 8 km der Wert 0,18. Die Zwischenwerte sind interpoliert (Tabelle 5, vierte Spalte). Damit kommt eine gewisse Unsicherheit in die Ergebnisse, die in Zukunft, wie oben erwähnt, vermieden werden kann. Demgegenüber war die Meßgenauigkeit der Einzelbeobachtungen des Spannungsunterschiedes durchaus befriedigend, wie ein Auszug aus der Niederschrift von der vierten Fahrt zeigt (Tabelle 6).

4. Erörterung der Ergebnisse.

a) Normaler vertikaler Verlauf des Spannungsgefälles.

Tabelle 5 und Fig. 3 zeigen als anscheinend typisches Verhalten für sommerliche Hochdruckwetterlage mit zunehmender Höhe eine gleichmäßige, anfangs schnelle, später langsamere Abnahme des Spannungsgefälles. Die bei den beiden Hochfahrten gewonnenen Kurven stimmen gut miteinander überein.

1) Vgl. die Bemerkungen im Text.

In 9 km Höhe wird noch ein bestimmter endlicher Wert des Spannungsgefälles gefunden; der Wert 0 scheint nach dem Verlauf der Kurven erst in erheblich größeren Höhen, also wohl in der Stratosphäre erreicht zu werden.

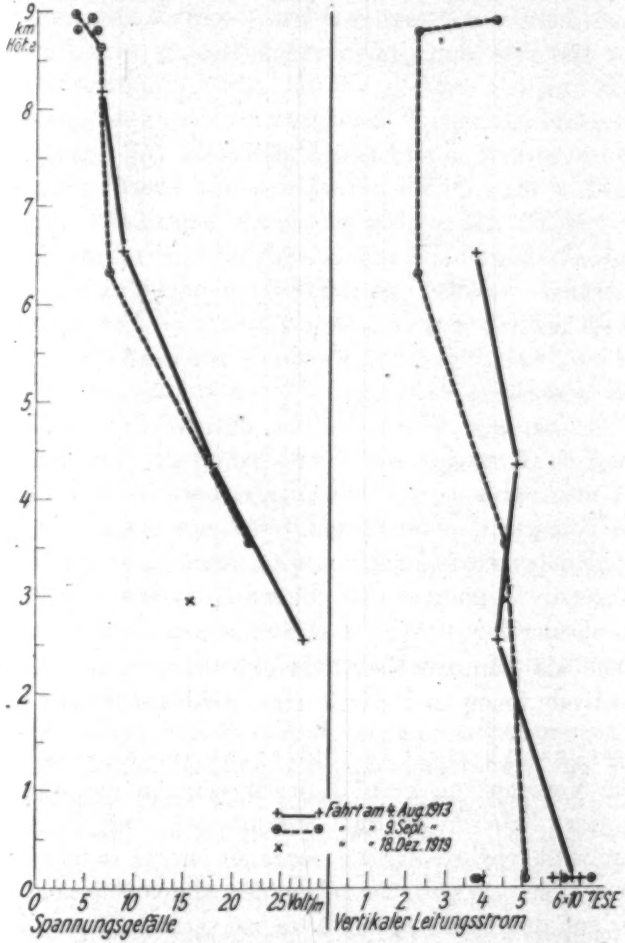


Fig. 3. Vertikaler Verlauf des Spannungsgefälles und vertikalen Leitungsstroms.

Der allgemeine Typus der Normalkurve ist verständlich, wenn man nach der Feldverteilung fragt, die sich im stationären Zustande des vertikalen Leitungsstromes einstellen muß: In den unteren Schichten findet mit Annäherung an die Erd-

Tabelle 6.

Beispiel für Einzelwerte des Spannungsgefälles.

Zeit	Höhe km	Ablesung Skalenteile links	Ablesung Skalenteile rechts	Ablesung Volt
9. Sept. 1913				
9^a 26	3,54	27,0	21,4	91,5
		27,3	21,9	93,0
30	3,54	27,1	22,0	92,7
		28,0	22,2	94,8
43	3,55	29,8	23,9	101,5
		29 2	23,8	100,0
11^a $14^1/_2$	6,32	13,8	12,6	38,0
		13,9	11,7	35,5
11^a 58	8,62	13,5	11,6	34,7
12^p 02	8,62	13,8	11,9	36,0
		13,8	11,9	36,0
12	8,76	12,8	11,3	31,5
		13,0	11,4	32,5
21	8,82	13,7	11,5	34,8
		13,5	11,9	35,3
27	8,92	13,0	11,8	33,5
		12,5	11,0	30,0
28	8,92	12,5	11,2	30,5
		12,2	11,2	29,8
43	8,92	12,0	11,2	28,5
46	8,97	11,0	10,5	21,8
1^p 16	8,80	11,4	10,5	23,0
		11,3	10,5	22,5

oberfläche als negative Elektrode eine zunehmende Anhäufung der positiven Ionen und damit eine Feldverstärkung statt.

b) Zeitlicher Verlauf und Störungen an Schichtgrenzen.

Der Versuch von Kahl[1]), die Messungen von E. zum Aufstellen einer Erfahrungsformel auszunutzen, der ein mehr oder weniger willkürlicher Ansatz zugrunde liegt, scheint uns von geringem Wert zu sein, da schon der allgemeine normale Vertikalverlauf des Spannungsgefälles zu verschiedenen Zeiten im Zusammenhang mit der Wetterlage sich beträchtlich ändert, und da besonders in den unteren Schichten an den Schichtgrenzen nach den Ergebnissen der früheren Beobachter erhebliche Störungen des Normalverlaufes auftreten. Es kann sich daher vorläufig nur darum handeln, nach den noch verhältnis-

1) H. Kahl, Diss. Kiel 1915.

mäßig wenigen vorliegenden Messungen den *allgemeinen Typus* des Vertikalverlaufes des Spannungsgefälles festzustellen, unter einstweiligem Verzicht auf eine analytische Darstellung der Kurve.

Der Vergleich unserer Werte des Spannungsgefälles mit den früheren von Linke[1]) und Gerdien[2]) wie auch der Gerdienschen Werte untereinander zeigt, daß etwa in 4—6 km Höhe das Spannungsgefälle für die gleiche absolute Höhe an verschiedenen Tagen mit verschiedener Wetterlage bis zum mehrfachen Betrage des kleinsten beobachteten Wertes schwanken kann. Unsere Werte von den beiden Fahrten am 4. Aug. 1913 und 9. Sept. 1913 sind durchweg größer als die von Linke und Gerdien für gleiche Höhen, was wohl in der ausgeprägt sommerlich-antizyklonalen Wetterlage dieser beiden Tage seinen Grund hat, während der ebenfalls nach dem Einkollektorverfahren wie auch zur Kontrolle gleichzeitig mit zwei Kollektoren unter dem Ballon am 18. Dez. 1919 gemessene Wert in 2,95 km Höhe mit Werten, die Linke bei zyklonalem Wetter beobachtete, gut übereinstimmt. An diesem Tage herrschte winterliche Tiefdruckwetterlage; der Ballon trieb am Vorderrande einer schnell von NW einbrechenden Depression 100 bis 200 m über einem dichten, zusammenhängenden, sich hebenden Stratus. Die übereinstimmenden Beobachtungen dieser letzten Fahrt nach beiden Meßverfahren schließen methodische Fehler als Ursache für die Unterschiede zwischen unseren und den älteren Ergebnissen aus.

Außer solchen zeitlichen Änderungen des Spannungsgefälles, die sich im Zusammenhang mit den Änderungen der Wetterlage im Verlaufe eines oder mehrerer Tage abspielen, kommen auch *Änderungen von kürzerer Dauer* vor. Aus den wenigen Beobachtungen, die bisher für gleiche Höhenlagen gewonnen werden konnten, läßt sich nichts Bestimmtes über den zeitlichen Verlauf des Spannungsgefälles in kürzerer Zeit angeben. Als rein qualitative Beobachtung neben den eigentlichen Messungen sei verzeichnet, daß in größeren Höhen die plötzlichen Zuckungen des Spannungsgefälles seltener auftreten, ebenso wie die durch

1) F. Linke, a. a. O.

2) H. Gerdien, Gött. Nachr., Math.-phys. Kl., 1904. S. 277; 1905. S. 258 und 447.

diese Zuckungen bewirkten Störungen des funktelegraphischen Empfanges[1]), die sich beim Hörempfang als Störungsgeräusche äußern.

Zur sicheren Feststellung der Störung des normalen Vertikalverlaufes des Spannungsgefälles durch die meteorologische *Schichtung der Atmosphäre*, worauf nach Linkes Untersuchungen besonders infolge von Eigenladungen der Dunstschichten zu schließen ist, sind Messungen in kleineren Höhenstufen erforderlich, als wir sie bei den beiden Hochfahrten ausführen konnten. Wegen der Notwendigkeit der Ausgleichung des Ballons in jeder Schicht und wegen der fahrtechnischen Schwierigkeit, den Ballon in unstabilen Schichten ohne störenden Ballastwurf längere Zeit in gleicher Höhe zu halten, sind solche Feststellungen mit dem Erreichen großer Höhen schwer vereinbar.

Jedoch ergab die Hochfahrt am 9. September 1913 in der obersten Höhenstufe beträchtliche Schwankungen des Spannungsgefälles bei verhältnismäßig geringen Höhenänderungen, offenbar im ursächlichen Zusammenhang mit der in 8,80 km Höhe vorhandenen Schichtgrenze, um welche der Ballon während dieser Messungen ohne Ballastabgabe vertikal pendelte. Die Temperaturzustandskurve[2]) zeigt dort nach Tabelle 4 den Übergang einer von 8,655—8,800 km Höhe reichenden Isothermie mit $-37{,}4^{\circ}$ in eine instabile Schicht mit schneller Temperaturabnahme nach oben und starken Feuchtigkeitsänderungen; auch die Leitfähigkeitsmessungen derselben Höhenstufe zeigen unter dem Einfluß dieser Schichtgrenze beträchtliche Schwankungen der Einzelwerte bei geringer Änderung der Höhe.

Während der Hochfahrt am 4. Aug. 1913 entwickelte sich allmählich *Gewitterneigung*, die sich durch Bildung entfernter CuNi und bis in große Höhen hinaufreichenden Dunst bemerkbar machte. Das beobachtete Spannungsgefälle zeigt jedoch keine merkliche Störung, sondern stimmt in seinem vertikalen Verlauf gut überein mit dem am 9. Sept. 1913 bei klarem, gewitterfreiem Hochdruckwetter gefundenen Normalverlauf.

---

1) G. Lutze, Physik. Ztschr. **14**. S. 1148. 1913; Verh. d. D. Physik. Ges. **15**. S. 1100. 1913; R. Breyer, Diss. Halle 1914.

2) Vgl. Fig. 5 der die gleichzeitigen Leitfähigkeitsmessungen betr. Abhandlung von A. Wigand, Ann. d. Phys. **66**. S. 81. 1921.

c) Vertikaler Leitungsstrom.

Die Stromdichte i der durch Ionenleitung vertikal transportierten Elektrizität (also ohne den Konvektionsstrom durch Niederschläge und vertikale Luftbewegung) erhält man durch Multiplizieren des Spannungsgefälles (dV/dh) mit der Summe der auf den positiven und negativen Ionen beruhenden Leitfähigkeiten $(\lambda_+ + \lambda_-)$:

$$i = \frac{dV}{dh}(\lambda_+ + \lambda_-) \text{ elektrostatische CGS-Einheiten pro cm}^2.$$

Das in Volt/m ausgedrückte Spannungsgefälle wird durch Division mit $3 \cdot 10^4$ in elektrostatische CGS-Einheiten umgerechnet.

Tabelle 7 bringt im Anschluß an Tabelle 5 die Mittelwerte des vertikalen Leitungsstromes, die in Fig. 3 zur graphischen Darstellung des Höhenverlaufs eingetragen sind. Die Leitfähigkeiten sind aus den gleichzeitigen Messungen[1]) für die Höhen, in denen das Spannungsgefälle gemessen wurde, interpoliert und bezüglich der Kondensatorkapazität sowie des Ladungsverlustes ohne Ventilation korrigiert.

Für theoretische Betrachtungen über den Elektrizitätshaushalt der Atmosphäre ist die Frage von Bedeutung, ob der normale, von oben nach unten gerichtete vertikale Leitungsstrom eine von der Höhe unabhängige Größe hat. Das ist nach unseren Ballonmessungen nicht der Fall: Die Stromdichte i zeigt vielmehr in ihrem allgemeinen vertikalen Verlauf deutlich eine *Abnahme mit zunehmender Höhe*. Diese Änderung sowie die Schwankungen im Verlauf der Kurve glauben wir als reell ansehen zu dürfen, da sie offenbar außerhalb der Beobachtungsfehler liegen und durch die reellen Schwankungen der Einzelwerte des Spannungsgefälles und der Leitfähigkeit bedingt sind. Auch die von Gerdien[2]) bei seinen Ballonfahrten gefundenen Werte des vertikalen Leitungsstromes zeigen erhebliche, wohl kaum auf Versuchsfehlern beruhende Schwankungen im Zusammenhang mit den Änderungen der Höhenlage.

---

1) A. Wigand, a. a. O. Fig. 4 u. 5; Phys. Zeitschr. 22. S. 41—42. 1921 (hier steht infolge eines Druckfehlers 10. statt 18. Dez. 1919).

2) H. Gerdien, a. a. O.

Tabelle 7.

Vertikaler Leitungsstrom.

Zeit	Höhe km	Spannungsgefälle (dV/dh) Volt/m	Leitfähigkeit ($\lambda_+ + \lambda_-$) ESE·10^4	Vertikalstrom (i) ESE·10^7	Bemerkungen
4. Aug. 1913					
8^a 42	2,54	27,2	4,8	4,3	*Ballon*
9^a 11— 9^a 27	4,35	17,7	8,2	4,8	
10^p 09—10^a 33	6,53	8,8	12,6	3,7	
8— 9^a	0,085	158	1,23	6,5	*Potsdam*
9—10	0,085	175	1,11	6,5	
10—11	0,085	164	1,06	5 8	
	0,085	166	1,13	6,3	(Mittel)
9. Sept. 1913					
9^a 26— 9^a 43	3,54	21,7	6,2	4,5	*Ballon*
11^a 14 1/2	6,32	7,4	9,0	2,2	
12^p 27—12^p 43	8,92	5,5	23	4,2	
1^p 16	8,80	4,1	16	2,2	
9—10^a	0,085	301	0,68	6,8	*Potsdam*
11—12	0,085	274	0,67	6,1	
12—2^p	0,085	190	0,60	3,8	
	0,085	239	0,64	5,1	(Mittel)
18. Dez. 1919					
1^p 24—2^p 20	2,95	15,7	8,6	4,5	*Ballon*
$1^1/_2$—$2^1/_2{}^p$	0,085	139	0,84	3,9	*Potsdam*

Allerdings stecken doch noch Unsicherheiten in den einzelnen i-Werten, da die Werte für dV/dh und $(\lambda_+ + \lambda_-)$, aus denen sie durch Multiplikation gebildet sind, nicht streng gleichzeitig gemessen werden konnten, so daß eventuell zeitliche Schwankungen von kurzer Dauer als Fehler mit eingehen. Und für die Feststellung der Kurve des Vertikalverlaufs besteht der Mangel (wie für jegliche mit Messungen in Luftfahrzeugen gewonnenen Zustandskurven der Atmosphäre, wenn sie ein Momentbild darstellen sollen), daß Änderungen während der Dauer des Aufstiegs nicht berücksichtigt sind.

Welchen Betrag solche zeitliche Änderungen des vertikalen Leitungsstromes annehmen können, zeigen die mit angeführten, während der Fahrten am Potsdamer Meteorologischen Observatorium registrierten Stundenmittelwerte; die Schwankungen der Momentanwerte sind noch erheblich größer. Da man die täglichen periodischen Schwankungen solcher Bodenwerte dem

Einfluß der Sonnenstrahlung auf den Erdboden und die bodennahen Luftschichten zuzuschreiben hat[1]), so darf man vermuten, daß in bodenferneren Schichten, wo dieser Einfluß verschwindet, die periodischen Schwankungen fehlen werden; in der Höhe wird also ein Vertikalstrom fließen, dessen Größe von dem gleichzeitigen am Boden verschieden ist. Daher ist die Annahme konstanter Stromdichte in der Vertikalen auch mit den tatsächlichen Änderungen der Bodenwerte nicht vereinbar.

Wenn in der Atmosphäre *Dunst- und Wolkenschichten mit besonderen Eigenladungen* vorhanden sind, wie stets auch bei normalstem Schönwetter, so müssen diese durch Verstärkung oder Abschwächung des Feldes in ihrer Höhenlage die Stromdichte i vergrößern oder verkleinern, bilden also Quellen oder Senken des vertikalen Leitungsstromes. Dabei ist vorausgesetzt, daß sich die Leitfähigkeit in solchen Schichten nicht etwa genau umgekehrt proportional der Größe des Spannungsgefälles ändert, was sicher nicht der Fall ist, wenn auch wohl qualitativ die Änderungen von dV/dh und $(\lambda_+ + \lambda_-)$ in entgegengesetztem Sinne verlaufen.

Beispiele für derartige, anscheinend mit der Schichtung zusammenhängende Änderungen des vertikalen Leitungsstromes zeigt die Fahrt am 9. September 1913 in 8,80 bis 8,92 km Höhe an der bereits bei der Besprechung der Schwankungen des Spannungsgefälles erwähnten oberen Grenze einer Isothermie; ferner die Fahrt am 4. August 1913, deren größter Wert des vertikalen Leitungsstromes in 4,35 km Höhe in einer Isothermie[2]) liegt. Auch ist hier als Beispiel zu erwähnen, daß Gerdien[3]) bei seiner Ballonfahrt am 11. Mai 1905 einen größten Wert des vertikalen Leitungsstromes unter einer Inversion in 0,270 km Höhe fand.

Kann daher schon bei „normalem", ungestörtem Wetter keine strenge Vertikalkonstanz von i bestehen, so ist sie um so weniger möglich in solchen Störungsschichten, in denen das Spannungsgefälle negativ ist, der vertikale Leitungsstrom

1) K. Kähler, Phys. Zeitschr. 13. S. 1216. 1912.

2) Vgl. vorstehende Tab. 3 und Fig. 4 der die gleichzeitigen λ-Messungen betreffenden Abhandlung von A. Wigand, Ann. d. Phys. 66. S. 81. 1921.

3) H. Gerdien, Gött. Nachr. 1905. S. 258.

also umgekehrte Richtung hat, was keineswegs nur in Gewittern und Böen vorkommt.

Falls der vertikale Leitungsstrom, wie es scheint, im stationären Zustande die bei unseren Ballonfahrten gefundene allgemeine Tendenz zur Abnahme mit wachsender Höhe besitzt, so hat man anzunehmen, *daß sich nicht nur in großen Höhen, sondern ebenso in den unteren Schichten der Atmosphäre ein nicht auf Ionenleitung beruhender Vorgang abspielt, der die betreffenden Schichten dauernd zu Quellen eines von oben nach unten gerichteten Vertikalstromes macht.* Und dieser Vorgang wird in engem Zusammenhang mit den Eigenschaften der Luftschichten eine diskontinuierliche vertikale Verteilung besitzen, da erfahrungsgemäß an den Schichtgrenzen sprungweise Änderungen der vertikalen Stromdichte auftreten.

Ein solcher zur Erzeugung der Stromquellen angenommener Vorgang gibt dann auch die Möglichkeit zur Erklärung der Tatsache, daß das normale elektrostatische Erdfeld längere Zeit in einem Gleichgewichtszustande beharren kann, obgleich die das Erdfeld bewirkenden freien Ladungen dauernd schnell ausgeglichen werden. Der Vorgang, der das Erdfeld aufrecht erhält, würde sich danach in derselben Luftmasse abspielen, in der die ihn kompensierende vertikale Ionenwanderung des Leitungsstromes stattfindet.

Ohne näheres Eingehen auf die physikalische Natur und Theorie dieses Vorganges, auf den man aus der Höhenänderung des vertikalen Leitungsstromes zu schließen hat, seien hier nur die dafür in Frage kommenden Möglichkeiten genannt: Der in den höheren wie in den tieferen Schichten der Atmosphäre auftretende Vorgang kann darin bestehen, daß der Luft positive Ladung zugeführt oder negative Ladung entzogen wird, oder aber daß eine *vertikal gerichtete Ionisierung* stattfindet, bei der die entstehenden negativen Ionen relativ zu den zugehörigen positiven Ionen nach unten verschoben werden.

Diese letztere Vorstellung würde im wesentlichen mit der Hypothese von Swann[1]) übereinstimmen, nach der man die von oben kommende, sehr durchdringende γ-Strahlung in der

1) W. F. G. Swann, Terr. Magn. 20. S. 105. 1915; Journ. Franklin Inst. November 1919. S. 597.

Atmosphäre als wirksames Agens für den Ursprung und die Aufrechterhaltung des Erdfeldes anzusehen hat, indem diese Strahlung in der Luft eine nach unten gerichtete, aus negativen Elektronen bestehende Dornsche Sekundärstrahlung erzeugen soll.

5. Aufgaben für die Weiterarbeit.

Zur Klärung dieser Zusammenhänge ergeben sich für die Weiterarbeit die folgenden Aufgaben: Die Ergebnisse der mitgeteilten Beobachtungen haben die früher bis 6 km Höhe erstreckten Beobachtungen bis 9 km erweitert und Beiträge geliefert zur Kenntnis der Einzelheiten des vertikalen Verlaufs von Spannungsgefälle und vertikalem Leitungsstrom; sie regen zur Ergänzung in zwei Richtungen an: einmal zur Ausdehnung der *Beobachtungen in Höhen noch über 9 km* bis in die Stratosphäre hinein, und sodann zum genaueren Studium der *Feinstruktur des Vertikalverlaufs*. Ferner sind neue Untersuchungen über die Eigenschaften der *durchdringenden Höhenstrahlung* erforderlich.

Die Erreichung größerer Höhen, jedenfalls des untersten Teils der Stratosphäre, ist mit dem bemannten Freiballon zwar möglich, aber in absehbarer Zeit in Deutschland nicht ausführbar. Zur einwandfreien kontinuierlichen Untersuchung der Höhenänderungen der luftelektrischen Elemente nach den bisherigen oder ähnlichen Methoden reicht der Freiballon grundsätzlich nicht aus, da für jede Einzelmessung eine längere Beobachtungsdauer erforderlich ist, während deren sich der Ballon ohne Ballastabgabe in gleicher Höhe halten muß, was aus aerostatischen Gründen nur in meteorologisch bevorzugten, wegen der vertikalen Temperaturverteilung stabilen Schichten möglich ist, also nicht in jeder beliebigen Höhe.

Für beide Zwecke wird aber das *Flugzeug* verwendbar sein, da mit ihm heute schon die Höhe von 10 km und damit die mittlere Lage der unteren Stratosphärengrenze überschritten worden ist, und man bei einem Flugzeugaufstiege mit Augenbeobachtungen und Registrierung nach Momentanmethoden gleichmäßig für alle durchstiegenen Schichten zusammenhängende Werte der luftelektrischen Elemente erhalten kann, ohne in Stufen ansteigen zu müssen.[1])

1) A. Wigand, Zeitschr. f. Flugtechn. und Motorluftsch., 4. Beiheft. S. 43. 1921.

Die Ausbildung des Meßverfahrens für das Spannungsgefälle im Flugzeuge ist zurzeit im Gange. Damit läßt sich auch die Untersuchung einer praktischen, für die Sicherheit des Luftschiffverkehrs wegen elektrischer Zündgefahr wichtigen Frage verbinden, nämlich der Selbstaufladung von Explosionsmotoren im Betriebe und ihrer Beseitigung. Ferner sind laufend und mit einfachen Mitteln ausführbare Messungen des Spannungsgefälles während der Fahrt von Nutzen, um die dem Luftschiff durch extrem hohes Spannungsgefälle gefährlichen Luftschichten und damit besonders Gewitterlagen rechtzeitig zu erkennen und zu vermeiden.

6. Zusammenfassung.

1. Bei zwei Freiballonfahrten wurden Messungen des Spannungsgefälles bis 8,97 km Höhe ausgeführt.

2. Das dazu verwendete *Einkollektormeßverfahren* ergibt Relativwerte, die nach Versuchen in einem künstlichen elektrischen Felde auf Absolutwerte *reduziert* wurden.

3. Der *normale Vertikalverlauf des Spannungsgefälles* bei Hochdruckwetter zeigt mit zunehmender Höhe eine anfangs schnelle, später langsamere Abnahme bis zum Werte 3,9 Volt/m in 8,97 km Höhe. Die zeitlichen Schwankungen und Störungen an Schichtgrenzen werden erörtert.

4. Die Größe des *vertikalen Leitungsstromes*, berechnet aus dem Spannungsgefälle und gleichzeitig gemessenen Werten der Leitfähigkeit, zeigt im allgemeinen eine Tendenz zur Abnahme mit wachsender Höhe, ferner beträchtliche, mit der Luftschichtung zusammenhängende Schwankungen in allen Höhen. Auf die theoretische Deutung dieses Verhaltens im Zusammenhang mit dem Problem der Erhaltung des elektrostatischen Erdfeldes wird hingewiesen.

Für diese Untersuchungen standen Mittel aus der Aerophysikalischen Stiftung Halle zur Verfügung.

Halle a. S., Physikal. Inst. der Univ., im September 1921.

(Eingegangen 12. Oktober 1921.)

4. *Erwiderung auf Hrn. Lenards Vorbemerkungen zur Soldnerschen Arbeit von 1801*[1]; von M. v. Laue.

1. Zum Hauptgegenstande können wir uns kurz fassen und ohne auf eine zurzeit noch aussichtslose Erörterung über den empirischen Betrag der Lichtablenkung an der Sonne einzugehen, die Frage stellen: Sollte nicht ein gewisser Fortschritt gegenüber Soldners Berechnung allein schon darin liegen, daß die allgemeine Relativitätstheorie diese Ablenkung mit der elektromagnetischen Wellentheorie[2]), statt mit der Emissionstheorie des Lichtes verknüpft?

Hr. Lenard behandelt daneben noch andere Themen. Wir greifen einige davon heraus und erwidern;

2. Die Trägheit der *elektromagnetischen* Energie war in der Tat schon vor der Relativitätstheorie bekannt. H. Poincaré[3]) und M. Abraham[4]) haben sich wohl die größten Verdienste um diese Erkenntnis erworben, indem sie den Begriff des elektromagnetischen Impulses schufen. F. Hasenöhrl hat nur das — allerdings nicht gering zu schätzende — Verdienst des ersten Versuchs, aus diesem Begriff eine Dynamik der Hohlraumstrahlung herzuleiten.[5]) Daß aber *jede* Energieströmung Impuls mit sich führt, und daß umgekehrt *aller* Impuls auf Energieströmung beruht, diesen Gedanken konnte erst die Relativitätstheorie folgerichtig durchführen; denn erst sie räumte mit der ihm widersprechenden Newtonschen Dynamik grundsätzlich auf. Die Masse, welche auf Energie beruht, nach einem

1) J. Soldner, Ann. d. Phys. 65. S. 593. 1921.

2) Vielleicht am deutlichsten bei M. v. Laue, Physik. Zeitschr. 21. S. 659. 1920.

3) H. Poincaré, Lorentz-Festschrift 1900. S. 252.

4) M. Abraham, Ann. d. Phys. 10. S. 105. 1903.

5) Richtig durchgeführt hat diese Betrachtungen erst die von Planck verbesserte Mosengeilsche Dissertation, Ann. d. Phys. 22. S. 867. 1907.

bestimmten Autor zu benennen, wie Hr. Lenard vorschlägt, wäre gänzlich überflüssig, weil es nach unserer Auffassung, welche auch Hr. Lenard zu vertreten scheint, andersartige Masse überhaupt nicht gibt.

3. Hr. Lenard verweist auf seine Ableitung derjenigen Dynamik, welche man gemeinhin als relativistisch bezeichnet. Nach dieser Berechnung[1]) soll sich die Kraft auf einen Massenpunkt mit der Geschwindigkeit v zusammensetzen aus einem universellen Faktor $f(v)$ und einem Faktor K_0, welcher die Kraft unter sonst gleichen Umständen, aber für $v = 0$, anzeigt. Wir ziehen daraus die Folgerung: „Die Arbeit, die ein elektrostatisches Feld leistet, wenn man eine Punktladung eine bestimmte Potentialdifferenz durchlaufen läßt, ist von der Durchlaufungsgeschwindigkeit abhängig". Und weiter: „Läßt man die Punktladung in solchem Felde einen bestimmten Weg hin mit anderer Geschwindigkeit durchlaufen, als zurück, so hat man bei diesem Kreisprozeß ein von Null verschiedenes Arbeitsquantum gewonnen."

4. In Anm. 2 zu S. 599 wirft Hr. Lenard die berechtigte Frage auf, weshalb man die Elektronenbewegung im Atom nach der beschränkten, und nicht nach der allgemeinen Relativitätstheorie quantelt. Die den theoretischen Physikern schon bekannte, aber vielleicht bisher nicht gedruckte Antwort lautet: Weil das keinen merklichen Unterschied in den Größen der Terme ausmacht, und man mit den bis jetzt bekannten Beobachtungsmethoden, einschließlich der spektroskopischen, andere Eigenschaften der Quantenbahnen, als ihre Energie, d. h. die Tenne, nicht fassen kann. Die Begründung dafür findet sich in § 25 von Band II meines Buches „Die Relativitätstheorie".[2])

Berlin, Oktober 1921.

---

1) P. Lenard, Jahrb. d. Radioaktivität und Elektronik **17**. S. 307. 1921; vgl. S. 341 unten.

2) Erschienen Braunschweig 1921.

(Eingegangen 10. Oktober 1921.)

5. *Liniengruppen und innere Quanten; von R. Götze.*

I. Schiefsymmetrische Tripletgruppen ($d_i\, d_j$).

Rydberg[1]) hat die Spektren von Calcium und Strontium eingehend verglichen und dabei zwei Gruppen angegeben, zu welchen Popow[2]) die entsprechende im Barium gefunden hat. Diese von Popow „schiefsymmetrische Kombinationsgruppen" genannten Gebilde bestehen aus den folgenden Linien:

(Rydbergs Zahlen wurden aufs Vakuum reduziert; die Sr-Linie 18034,27 $10^8\,\lambda^{-1}$, welche nicht zur Gruppe gehört, wurde weggelassen.)

Ca		Sr		Ba	
λ vak. Å.-E.	$10^8\,\lambda^{-1}$	λ vak. Å.-E.	$10^8\,\lambda^{-1}$	λ vak. Å.-E.	$10^8\,\lambda^{-1}$
5604,59	17 842,51	5541,79	18 044,70	6695,91	14 934,49
5603,04	17 847,45	5536,52	18 061,89	6677,32	14 976,04
5600,21	17 856,48	5523,53	18 104,36	6597,36	15 157,58
5596,17	17 869,37	5505,98	18 162,07	6529,31	15 315,56
5591,82	17 883,27	5487,87	18 222,01	6500,75	15 382,84
5590,48	17 887,55	5482,65	18 239,35	6452,79	15 497,17
5583,68	17 909,33	5452,57	18 339,97	6343,63	15 763,84

Die Gruppen können in die folgenden Rydbergschen Schemata eingeordnet werden. (Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die nach Popows Aufnahmen geschätzten relativen Intensitäten; größere Zahlen bedeuten größere Intensitäten.)

---

1) J. R. Rydberg, Beiträge zur Kenntnis der Linienspektren IV. Wied. Ann. **52**. S. 119. 1894.

2) S. Popow, Über eine Gesetzmäßigkeit in den Linienspektren. Ann. d. Phys. **45**. S. 147. 1914.

		Ca:			
		(8) 17 842,51	13,97	(10) 17 856,48	d_3'
		26,86		26,79	
(8) 17 847,45	21,92	(15) 17 869,37	13,90	(8) 17 883,27	d_2'
40,10		39,96			
(20) 17 887,55	21,78	(8) 17 909,33			d_1'
		Sr:			
		(8) 18 044,70	59,66	(10) 18 104,36	d_3'
		117,37		117,65	
(8) 18 061,89	100,18	(15) 18 162,07	59,94	(8) 18 222,01	d_2'
177,46		177,90			
(20) 18 239,35	100,62	(8) 18 339,97			d_1'
		Ba:			
		(8) 14 976,04	181,54	(10) 15 157,58	d_3'
		339,52		339,59	
(8) 14 934,49	381,07	(15) 15 315,56	181,61	(8) 15 497,17	d_2'
448,35		448,28			
(20) 15 382,84	381,00	(8) 15 763,84			d_1'
d_1		d_2		d_3	

Die horizontalen Differenzen sind die bekannten[1]) Differenzen der d-Terme des Grundgliedes der I. Tripletnebenserie. Die vertikalen Differenzen sind neu. Homologe Linien in den Gruppen haben denselben Zeemaneffekt. Die Prestonsche Regel gilt.

Die Zeemantypen der Gruppen wurden ausgemessen und konnten mit Hilfe der Landéschen Theorie[2]) als die Kombinationen $d_i\ d_j$ gedeutet werden:

Die schiefsymmetrischen Kombinationsgruppen sind Kombinationen aus lauter d-Termen; sie bestehen aus sieben starken Linien, die keiner besonderen Anregungsbedingung bedürfen.

Zur Messung der Typen dienten die Sr- und Ba-Aufnahmen von S. Popow. Die Ca-Typen sind bereits etwas gestört und wurden zur Messung nicht benutzt. Die beobachteten Aufspaltungen konnten bequem als ganze Vielfache von $a/6$

1) Für Ca und Sr vgl.: B. Dunz, Bearbeitung unserer Kenntnisse von den Serien. Diss. Tübingen 1911. Für Ba vgl.: F. A. Saunders, Revision of the series in the spectrum of Barium. Astrophys. Journal 1920. S. 23.

2) A. Landé, Über den anomalen Zeemaneffekt. Zeitschr. f. Phys. 5. Heft 4. S. 231. 1921.

angegeben werden. (a = normale Aufspaltung = $4{,}692 \times 10^{-5}\,\mathrm{cm^{-1}\,H^{-1}}$.) Demgemäß wurde in der folgenden Zusammenstellung aus jedem beobachteten Typ a berechnet. Die Abweichung der Messungen von den angegebenen Typen geht aus der letzten Spalte hervor. Die eingeklammerten Zahlen geben wieder die relativen Intensitäten an.

Komb.	Beobachteter Typ [1]	a ber.	Fehler gegen $a = 4{,}692 \times 10^{-5}$
$d_1\,d_1'$	$\parallel$: 0 (7); $\perp$: $\pm 8\frac{a}{6}$ (7)	$4{,}65 \times 10^{-5}$	-1%
$\begin{matrix} d_1\,d_2' \\ = d_2\,d_1' \end{matrix}$	$\parallel$: 0 (1), $\pm\frac{a}{6}$ (0,75), $+2\frac{a}{6}$ (0,5); $\perp$: $\pm a$ (0), $\pm 7\frac{a}{6}$ (0,25), $\pm 8\frac{a}{6}$ (0,5), $+9\frac{a}{6}$ (0,75), $\pm 10\frac{a}{6}$ (1)	$4{,}61 \times 10^{-5}$	-2% [2]
$d_2\,d_2'$	$\parallel$: 0 (5); $\perp$: $\pm 7\frac{a}{6}$ (5)	$4{,}68 \times 10^{-5}$	$-0{,}25\%$
$\begin{matrix} d_2\,d_3' \text{ [3]} \\ = d_3\,d_2' \end{matrix}$	$\parallel$: 0 (2), $\pm 4\frac{a}{6}$ (2); $\perp$: $\pm 3\frac{a}{6}$ (0,5), $\pm 7\frac{a}{6}$ (1), $\pm 11\frac{a}{6}$ (2)	$4{,}70 \times 10^{-5}$	$+0{,}2\%$
$d_3\,d_3'$	$\parallel$: 0 (3); $\perp$: $\pm 3\frac{a}{6}$ (3)	$4{,}72 \times 10^{-5}$	$+0{,}5\%$

($\parallel$ und $\perp$ bedeutet parallel bzw. senkrecht zum Feld schwingend.)

Aus den magnetischen Energieniveaus von Landé gehen die Kombinationen $d_i\,d_j$ folgendermaßen hervor:

---

1) Einige Komponenten sind bereits richtig gemessen von B. E. Moore, Physik. Zeitschr. 1911. I. S. 443.

2) Dieser Typ war nur bei Ba 6343 in II. Ordnung aufgelöst und auch dort zur Hälfte von einer Nachbarlinie verdeckt.

3) Auf die Existenz der $\perp$-Komp. $3\frac{a}{6}$ hat erst die Landésche Theorie aufmerksam gemacht. Tatsächlich konnte sie auf einer neuen Ca-Aufnahme, die Hr. E. Back mit der von ihm erfundenen Vakuum-Abreißbogenlampe gemacht hat, gemessen werden.

$$d_1\left\{-\frac{12}{3}-\frac{8}{3}-\frac{4}{3}\,0+\frac{4}{3}+\frac{8}{3}+\frac{12}{3}\right\} \qquad d_1\left\{-\frac{12}{3}-\frac{8}{3}-\frac{4}{3}\,0+\frac{4}{3}+\frac{8}{3}+\frac{12}{3}\right\}$$
$$d_1\left\{-\frac{12}{3}-\frac{8}{3}-\frac{4}{3}\,0+\frac{4}{3}+\frac{8}{3}+\frac{12}{3}\right\} \qquad d_2\left\{-\frac{14}{6}-\frac{7}{6}\,0+\frac{7}{6}+\frac{14}{6}\right\}$$

$$(d_1\,d_1)\left\{\frac{(0)\quad 4}{3}\right\} \qquad (d_1\,d_2)\left\{\frac{(0)\ (1)\ (2)\ 6\ 7\ 8\ 9\ 10}{6}\right\}$$

$$d_2\left\{-\frac{14}{6}-\frac{7}{6}\,0+\frac{7}{6}+\frac{14}{6}\right\} \qquad d_2\left\{-\frac{14}{6}-\frac{7}{6}\,0+\frac{7}{6}+\frac{14}{6}\right\}$$
$$d_2\left\{-\frac{14}{6}-\frac{7}{6}\,0+\frac{7}{6}+\frac{14}{6}\right\} \qquad d_3\left\{-\frac{1}{2}\,0+\frac{1}{2}\right\}$$

$$(d_2\,d_2)\left\{\frac{(0)\quad 7}{6}\right\} \qquad (d_2\,d_3)\left\{\frac{(0)\quad 3\quad (4)\quad 7\quad 11}{6}\right\}$$

$$d_3\left\{-\frac{1}{2}\,0+\frac{1}{2}\right\}$$
$$d_3\left\{-\frac{1}{2}\,0+\frac{1}{2}\right\}$$
$$(d_3\,d_3)\left\{\frac{(0)\quad 1}{2}\right\}$$

Auch aus quantentheoretischen Gründen folgt ohne Kenntnis der Zeemaneffekte, daß die Gruppen Kombinationen aus lauter d-Termen sein müssen:

Es liegt die Kombination $d_i\,D_j$ vor, wie Popow[1]) sie schon bezeichnet. Sucht man zu den drei inneren Quantenzahlen 3, 2, 1 von d_1, d_2, d_3,

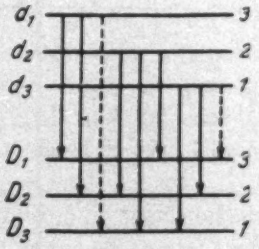


Fig. 1.

drei andere Quantenzahlen, so daß sieben Quantensprünge 0 oder ± 1 entstehen, so müssen diese Zahlen ebenfalls 3, 2, 1 sein; d. h. die D-Terme sind d-Terme. Die in der Fig. 1 durch gestrichelte Pfeile dargestellten Quantensprünge sind nach dem Auswahlprinzip von Sommerfeld[2]) verboten.

---

1) S. Popow, a. a. O. S. 156.
2) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 63. S. 230. 1920.

Der Sommerfeldsche Zerlegungssatz[1]) gibt für die Kombination $d_i d_j$ den Rungeschen Nenner 3 an. Dies steht mit den Beobachtungen nicht im Einklang, woraus folgt, daß der Zerlegungssatz nicht richtig ist.

Für die Landésche Theorie bedeutet die Auffindung der erwähnten Zeemantypen eine glänzende Bestätigung.

II. $3\frac{a}{2}$-Tripletgruppen $(p_i p_j)$.

Für die $p_i p_j$-Kombinationsgruppen ist das gleiche Rydbergsche Schema zu erwarten wie für die $d_i d_j$-Gruppen. Hier wird aber die Symmetrie gestört, weil die Kombination $p_3 p_3'$ ausfällt[2]) $(k = 0,\ k' = 0)$. Nach Landé besteht daher, wie die Tabellen zeigen, die Gruppe $p_i p_j$ aus sechs Linien mit der

$$p_1 \left\{ -\frac{6}{2} - \frac{3}{2}\ 0 + \frac{3}{2} + \frac{6}{2} \right\} \text{Innere Quantenzahl } k = 2$$

$$p_2 \left\{ -\frac{3}{2}\ 0 + \frac{3}{2} \right\} \quad k = 1$$

$$p_3 \left\{ 0 \right\} \quad k = 0$$

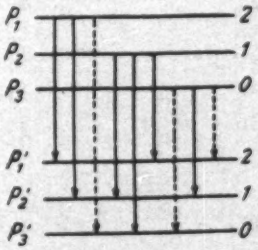


Fig. 2.

Aufspaltung $3\frac{a}{2}$. Solche $3\frac{a}{2}$-Gruppen, welche, wie Hr. Prof. Paschen festgestellt hat, aus sechs Linien bestehen, sind bei verschiedenen Elementen bekannt. Wir können diese Gruppen

---

1) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. **63**. S. 230. 1920, oder auch: A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien. 2. Aufl. S. 537.

2) A. Landé, Physik. Zeitschr. **22**. S. 417. 1921. Auswahlregel B'.

nach der Landéschen Theorie als Kombinationen von lauter p-Termen deuten, weil 1. ihre Lagerung den hierfür gültigen Quantenzahlen und Auswahlregeln von Sommerfeld und Landé folgt, weil sie 2. die Aufspaltungen der Landéschen Theorie haben und weil 3. die Differenzen bekannter p_t-Triplets bereits vorkommen.

Rydberg[1]) gibt im Ca und Sr je zwei Gruppen an, z. T. unvollständig. Seine Zahlen wurden aufs Vakuum reduziert und vervollständigt. Eine $3\frac{a}{2}$-Gruppe im Ba ist von Popow[2]) teilweise gefunden worden; diese konnte bis jetzt nicht vervollständigt werden.

Ca:

λ vak. Å.-E.	$10^8\lambda^{-1}$	λ vak. Å.-E.	$10^8\lambda^{-1}$
4284,34	23 340,82	4308,87	23 234,90
4290,69	23 306,27	4309,10	23 206,70
4300,33	23 254,03	4319,99	23 148,19

Ca:

λ vak. Å.-E.	$10^8\lambda^{-1}$
2995,92	33 378,73
2998,27	33 352,57
3000.60	33 326,67
3001,82	33 313,13
3007,83	33 246,56
3010,16	33 220,83

Sr:

λ vak. Å.-E.	$10^8\lambda^{-1}$	λ vak, Å.-E.	$10^8\lambda^{-1}$
4723,73	21 169,71	3302,74	30 277,89
4743,37	21 082,06	3308,57	30 224,54
4785,78	20 895,23	3323,26	30 090,93
4813,34	20 775,60	3331,09	30 020,20
4833,54	20 688,77	3352,29	29 830,86
4877,82	20 500,97	3367,38	29 696,68

1) J. R. Rydberg, a. a. O. S. 122/23; Ergänzung mit Hilfe der Aufnahmen von Popow und H. Kayser, Handb. d. Spektrosk. Bd. V und VI.

2) S. Popow, a. a. O. S. 156.

Die eingeklammerten Zahlen im Rydbergschen Schema bedeuten wieder die relativen Intensitäten, welche nach den Aufnahmen von Popow geschätzt wurden:

		Ca:			
		(15) 23 206,70 [1]		—	p_3'
		47,33			
(15) 23 148,19	105,84	(15) 23 254,03	52,24	(15) 23 306,27	p_2'
86,71		86,79			
(20) 23 234,90	105,92	(15) 23 340,82			p_1'
		(3) 33 313,13		—	p_3'
		13,54			
(3) 33 220,83	105,84	(1) 33 326,67	52,06	(3) 33 378,73	p_2'
25,73		25,90			
(5) 33 246,56	106,01	(2) 33 352,57			p_1'
		Sr:			
		(15) 20 688,77 [2]		—	p_3'
		206,46			
(15) 20 500,97	394,26	(15) 20 895,23	186,83	(15) 21 082,06	p_2'
274,63		274,48			
(20) 20 775,60	394,11	(15) 21 169,71			p_1'
		(8) 30 020,20		—	p_3'
		70,73			
(10) 29 696,68	394,25	(8) 30 090,93	186,96	(8) 30 277,89	p_2'
133,68		133,61			
(8) 29 830,36	394,18	(5) 30 224,54			p_1'
p_1		p_2		p_3	

Die horizontalen Differenzen sind die bekannten Grund-p-Differenzen [3]), während die vertikalen Differenzen neu sind.

Da die p- und d-Terme bekannt sind, können die neuen p'- und d'-Terme berechnet werden. Diese zeigen, obgleich starke Linien vorliegen, die Eigentümlichkeit, kleine Werte und große Differenzen zu besitzen, was in Anbetracht der bekannten Terme von Spektralserien ungewohnt und neu ist.

Zusammenfassend können wir also sagen:

Die Deutung der schiefsymmetrischen Kombinationsgruppen als die Kombination $d_i d_j$ und der $3\frac{a}{2}$-Gruppen als die Kombination $p_i p_j$ stützt sich auf die drei folgenden Tatsachen:

1) Von Hrn. Prof. Paschen hinzugefügt.
2) Nach Aufnahmen von Popow ergänzt.
3) Vgl. B. Dunz, a. a. O.

1. Die Kombinationen unterwerfen sich den Bedingungen der inneren Qantenzahlen.

2. Die Zeemantypen sind die von der Landéschen Theorie geforderten.

3. Die horizontalen Differenzen im Rydbergschen Schema sind die bereits bekannten Grund-*d*- bzw. *p*-Differenzen.

Schließlich spricht der Verfasser Hrn. Prof. Paschen seinen ergebensten Dank für seine Anleitung in der Spektroskopie aus.

Tübingen, Physikalisches Institut.

(Eingegangen 6. Oktober 1921.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Arthur Pfeiffer, Wetzlar O

Werkstätten für Präzisionsmechanik und Optik, gegr. 1906.

Spezialfabrik von Luftpumpen zu Demonstrationen und für wissenschaftliche Zwecke.

Rotierende Quecksilber-Hochvakuum-Pumpen

System Pfeiffer, D.R.P. — **System Gaede, D.R.P. angemeldet**

Hochvakuum-Apparate zur Demonstration und zu wissenschaftlichen Untersuchungen.

Neukonstruktionen nach Angabe.

Vakuummeter n. Reiff, mit direkter Ablesung, D.R.P. angemeldet.

Geryk-Öl-Luftpumpen, D.R.P. Rotierende Öl-Luftpumpen, D.R.P.

Alle Arten von Luftpumpen:

Trockene rotierende Luftpumpen,

Trockene Schieberluftpumpen,

Quecksilberluftpumpen aller Systeme,

Kompressionsluftpumpen.

Eigene Spezial-Fabrikation von Funkeninduktoren von 4–1000 m/m Funkenlänge

Eingetragene

Fabrik-Marke

Induktoren mit Demonstrationsschaltung.

Alle Nebenapparate.

Listen auf Verlangen!

4. E. v. Angerer und R. Ladenburg. Experimentelle Beiträge zur Ausbreitung des Schalles in der freien Atmosphäre. (Hierzu Tafel II u. III) 193

5. O. Lehmann. Die Struktur tropfbar-flüssiger Mischkristalle 672

6. E. Grüneisen und E. Merkel. Schallgeschwindigkeit in Luft und Wasserstoff von 0° C. und 1 Atm. 864

7. Max Planck. Absolute Entropie und chemische Konstante 885

Verlag von JOHANN AMBROSIUS BARTH in Leipzig

Von MAX PLANCK erschienen in meinem Verlag:

Vorlesung über die Theorie der Wärmestrahlung. Vierte, abermals umgearb. Aufl. XII, 224 S. mit 6 Abb. 1921. M. 42.—, geb. M. 54.—

Zeitschr. f. techn. Phys.: Lernende, Lehrer und Forscher werden das Buch mit gleichem Vorteil und gleichem Genuß benutzen; steckt doch in ihm ein gut Teil des besten theoretischen Vortrags- und Darstellungskunst, der es viele seiner Schüler gelungen gemacht hat.

Dynamische und statistische Gesetzmäßigkeiten. 32 S. 1919. M. 6.—

Neue Bahnen der physikalischen Erkenntnis. Zweite Aufl. 23 S. 1919. M. 6.—

Die Entstehung und bisherige Entwicklung der Quantentheorie. 52 S. 1920. M. 6.—

Die Redaktion der Annalen wird von den unterzeichneten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: München, Leopoldstraße 9[1].

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls auswärtsmehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung der ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingedruckt werden sollen, ist die Stelle der Manuskripten recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten der Manuskripten anzubringen (nicht im Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl anzuführen.

1921. № 21.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 66.

1. *Experimentelle Beiträge zur Ausbreitung des Schalles in der freien Atmosphäre;* von *E. v. Angerer* und *R. Ladenburg.*

(Hierzu Taf. II u. III.)

I. Einleitung.

In den Jahren 1916 bis 1918 wurden — anfangs in der flandrischen Tiefebene und später im bayerischen Hochgebirge — unter unserer Leitung Versuche über die Ausbreitung des Schalles in der freien Atmosphäre mit großen Hilfsmitteln der Militärbehörden ausgeführt. Die wichtigsten wissenschaft-

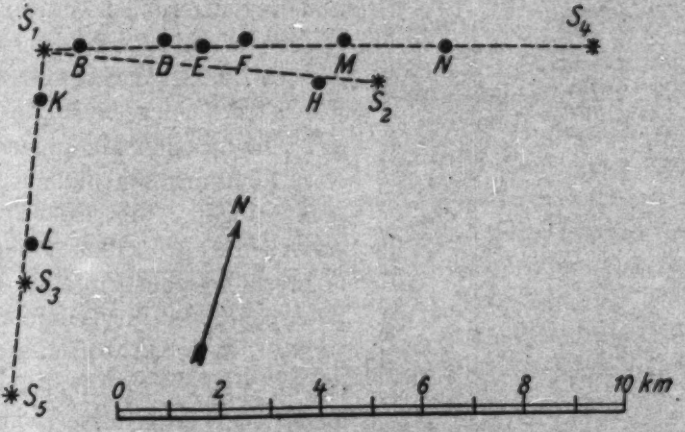


Fig. 1.

lichen Ergebnisse dieser Untersuchungen sind: Messungen der Überschallgeschwindigkeit in der Nähe von Explosionsherden und Geschützen; eine Neubestimmung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in der freien Atmosphäre; der experimentelle Nachweis, daß die Schallstrahlen in der freien

Fig. 2.

Profilschnitt durch die Versuchsbasis b. d Gebirgsversuch. Nicht überhöht.

Atmosphäre unter dem Einfluß der Änderung von Temperatur und Wind mit der Höhe über dem Boden gekrümmte Wege zurücklegen.

Die Versuchsanordnung in der Ebene beruhte auf folgendem Prinzip: An den Eckpunkten eines annähernd rechtwinkligen Dreieckes $S_1 S_2 S_3$ bzw. $S_1 S_4 S_5$ (vgl. Fig. 1) von etwa 6 bzw. 10 km Seitenlänge wurden durch Sprengungen Knalle erzeugt, deren Ausbreitungsgeschwindigkeit in den verschiedensten Richtungen längs der mit vielen Zwischenstationen B, D, ... N besetzten Dreieckseiten mit Hilfe von Mikrophonen und registrierenden Saitengalvanometern bis auf zwei bis drei Tausendstel Sek. genau gemessen wurde. Im Gebirge begnügte man sich häufig mit Messungen in *einer* Richtung (hin und zurück). Hier lagen die Meßstellen (zwischen 1700 und 1000 m Meereshöhe) genau in einer Vertikalebene, die vier Gipfelmeßstellen fast genau auf einer Geraden. Vgl. Fig. 2. Die meteorologischen Verhältnisse wurden gleichzeitig mit großer Sorgfalt bestimmt, wobei uns eine für diese Versuche zur Verfügung gestellte Feld-Drachenwarte unter Leitung der Herren Dr. Wiedenhoff und Dr. Becker wertvolle Dienste leistete.

II. Versuchsanordnung.

1. Die Einrichtung der Stationen.

Sämtliche Meßstellen waren trigonometrisch mit einer Genauigkeit von wenigen Zentimetern festgelegt. Sie wurden durch eine solid gebaute, zum Registrierapparat führende Doppelleitung verbunden, an der die Mikrophone parallel geschaltet lagen. Auf jeder Station befand sich ein Beobachter, der telephonisch mit der Zentrale verbunden war und der sein Mikrophon ausschaltete, sobald er den Knall gehört hatte. Durch diese Einrichtung wurden die Störungen durch Wind und fremde Schüsse immer geringer, je weiter der Knall gelaufen war, je weniger Mikrophone also noch eingeschaltet waren; außerdem bekamen die weiter entfernten Mikrophone desto mehr Strom, je mehr Mikrophone ausgeschaltet wurden, sie wurden also erst empfindlich, wenn sich die Schallwelle ihnen näherte.

Die verwendeten Mikrophone (von den Deutschen Telephonwerken) waren gegen dumpfe, leise Knalle besonders empfindlich und wurden zum Schutze gegen Wind unter einem doppelwandigen Kegel aus Drahtnetz, zwischen dem sich Watte befand, aufgestellt — bei starkem Wind in kleinen Gruben, die aber bisweilen Eigenschwingungen veranlaßten. (Vgl. S. 303.)

Als Schallquelle wurde die Detonation von Ammonsalpeter-Sprengstoff (meist 3 kg) verwendet. Die Sprengung erfolgte etwa 1,5 m über dem Boden „ohne Verdämmung“ mit elektrischer Zündung. Der Knall, den 3 kg Sprengstoff gaben, war etwa so laut, wie der Abschuß eines schweren Geschützes.

Um die Sprengkörper war ein Draht gelegt, der, mit genügendem Vorschaltwiderstand, der Meßleitung parallel geschaltet wurde. Zerriß der Draht durch die Detonation, so entstand in der Meßleitung eine Stromschwankung, die den Zeitpunkt der Detonation durch einen prägnanten Ausschlag der Galvanometersaite anzeigte („Abreißdraht“).

2. Der Registrierapparat.

Der Leitungsstrom wurde zu einem nach den Angaben von v. Angerer und Dr. K. Wolff von der Firma Edelmann-München gebauten Registrierapparat geleitet, der in der Zeitschrift für Instrumentenkunde ausführlich beschrieben ist.[1])

1) E. v. Angerer, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 42. Januarheft 1922.

Der Strom durchfloß die Primärspule eines Transformators, dessen Sekundärspule durch ein Saitengalvanometer geschlossen war. Schwankungen des Primärstromes (z. B. infolge der Betätigung eines Mikrophones) erzeugten also einen Induktionsstoß in der Sekundärspule und dadurch einen Ausschlag der Galvanometersaite. Ein Punkt der von rückwärts beleuchteten Saite wurde als Schatten auf einer Stelle eines langen Streifens von photographischem Papier (im folgenden „Film" genannt) abgebildet. Solange die Saite in Ruhe blieb, zeichnete sie einen geraden, nach der Entwicklung weißen Strich, schlug sie aus, so wurde dieser durch zickzackförmige Schwingungen unterbrochen. (Vgl. Taf. II und III). Das Galvanometer enthielt 2 voneinander unabhängige Saiten.

Als Zeitmarken dienten die Lichtblitze einer Heliumröhre, die von einem Induktor mit Stimmgabelunterbrecher (50 Unterbrechungen pro Sek.) erregt wurde. Sie erschienen auf dem schwach geschwärzten Film in regelmäßigen Abständen (ca. 1 mm) als tiefschwarze Querstriche. Die Zeitunterschiede zwischen zwei Zeitmarken waren nach besonderen Versuchen mindestens auf 0,0001 Sek. konstant, die Schwingungsdauer der Stimmgabel wurde nach einer Koinzidenzmethode mittels der Sekundenschläge eines Präzisionschronometers genauer als auf 1 Promille gemessen und dauernd kontrolliert.[1])

3. Meteorologische Messungen.

Zur Messung der meteorologischen Elemente bestanden folgende Einrichtungen:

1. An mehreren Stellen der Versuchsstrecken wurde Windrichtung und -Stärke mittels Fueßscher Anemometer und Windfahnen auf ca. 10 m hohen, freistehenden Gestellen gemessen, die Temperatur mit Schleuderthermometern (später mit kleinen Aspirations-Psychrometern) bestimmt.

2. Bei den Versuchen im Flachland erfolgten gleichzeitig mit den Sprengungen Drachen- oder (bei Windstille) Fesselballonaufstiege bis zu mehreren tausend Metern Höhe. An dem Drachen bzw. Ballon war ein Registrierinstrument mit Barometer, Anemometer, Thermometer und Hygrometer be-

1) Qnantitatives vgl. Zeitschr. f. Instrumentenkunde a. a. O.; sowie bei R. Ladenburg, Zeitschr. f. techn. Phys. 1. S. 197. 1920.

festigt, so daß Windrichtung und Windstärke, Lufttemperatur und Feuchtigkeit vom Boden bis zu diesen großen Höhen angegeben werden konnten. An der Aufstiegstelle wurde mit einem großen Assmannschen Aspirations-Psychrometer Lufttemperatur und Feuchtigkeit fortlaufend beobachtet.

3. Bis zu Höhen von 200—300 m wurde der Wind mittels kleiner, für diesen Zweck konstruierter Drachen gemessen, die durch ihr Azimut die Windrichtung, durch ihren mit Dynamometern gemessenen Zug die Windstärke abzulesen gestatteten. Sie waren auf dem Observatorium *Lindenberg* geeicht worden, wofür wir dem Direktor, Hrn. Geheimrat Hergesell auch an dieser Stelle bestens danken möchten.

4. Um an windschwachen Tagen Windrichtung und Windstärke in den unteren Schichten zu messen, war folgende Methode ausgearbeitet worden: Aus sogenannten Leuchtpistolen oder aus kleinen, vertikal stehenden Mörsern wurden „Rauchbomben" abgefeuert, die bei der Detonation eine relativ kleine, dichte Sprengwolke gaben. Die Schußhöhe betrug je nach der Treibladung 100—300 m. Die Höhe der Wolke und ihre Abtrift durch den Wind wurden mit einfachen Meßinstrumenten bestimmt. Dieses Verfahren hat sich besonders bei den Versuchen im Hochgebirge bewährt.

III. Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in der Nähe der Sprengstelle.

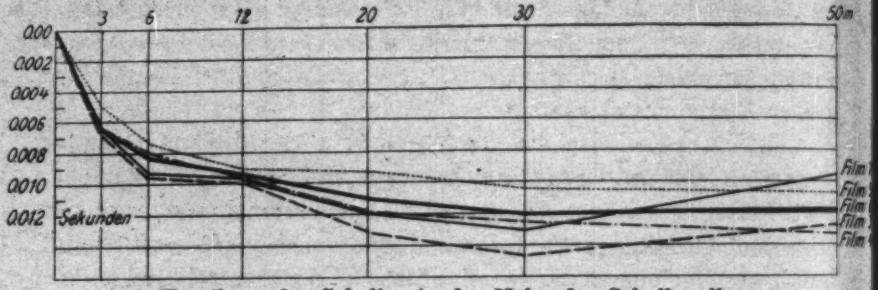
In der Nähe eines Explosionsherdes, wo die Dichteänderungen relativ groß sind, nimmt die Schallgeschwindigkeit bekanntlich abnorm große Werte an. W. Wolff[1]) fand bei Sprengungen von 1500 kg Ladung, daß die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Druckwelle von 865,6 m/sek. im Abstande 10 m asymptotisch auf 356,9 m/sek. in 250 m Abstande abnahm, während die berechnete Schallgeschwindigkeit 339,7 m/sek. betrug.

Bei den relativ schwachen Knallen, wie sie beim Abfeuern eines Geschützes oder bei der Detonation einiger Kilogramm Sprengstoff entstehen, war ein viel geringerer Effekt als bei Wolff zu erwarten.

Nach einigen Vorversuchen, deren Ergebnisse nicht sehr gut übereinstimmten, wurden Messungen mit einem Apparat,

1) W. Wolff, Wied. Ann. 69. S. 329. 1899.

der eine Genauigkeit von 5×10^{-4} Sek. erreichte, ausgeführt. Die Sprengungen erfolgten mit 3 kg Donarit. An Stelle der Mikrophone wurden Telephone verwandt, die in 3, 6, 12, 20, 30 und 50 m Abstand von den Sprengkörpern aufgestellt waren. Es wurden fünf Sprengungen gemacht und die Aufnahmen mit einem Zeißschen Komparator ausgemessen. Sie sind in Fig. 3 graphisch dargestellt; als Abszisse ist die Entfernung von der Sprengstelle, als Ordinate die Voreilungszeit τ



Voreilung des Schalles in der Nähe der Schallquelle.

Fig. 3.

aufgetragen. Wie man erkennt, ist der Schall in 3 m Abstand um etwa 6 Tausendstel, in 30 m Abstand um 12 Tausendstel Sek. (im Mittel) einem mit normaler Geschwindigkeit laufenden Schall vorgeeilt. Die zugehörigen Schallgeschwindigkeiten sind:

von 0—3 m	3—6	6—12	12—20	20—30	30—50 m
1150	470	380	370	360	340 m/sek.

In Zusammenfassung mit früheren Versuchen ergab sich, daß die *maximale* Voreilung des Schalles bei einer Sprengladung von 1 kg 5, bei 2,6 kg 8, bei 3,0 kg 12 Tausendstel Sek. betrug. Mit 1 kg wurde die normale Schallgeschwindigkeit in etwa 3 m, mit 3 kg erst in 30 m Abstand erreicht.

Messungen in der Nähe scharf schießender Geschütze ergaben ähnliche Resultate. Zum Teil wurde hierbei der Abschußmoment dadurch bestimmt, daß außer dem „Mündungsknall" der Detonation der „Geschoßknall" nahe der Schußrichtung mitregistriert wurde, den das mit Überschallgeschwindigkeit fliegende Geschoß erzeugt. So wurde die Geschoßgeschwindigkeit an verschiedenen Stellen der Flugbahn gemessen; hieraus und aus dem Knallabstand zwischen Geschoß- und

Mündungsknall läßt sich die Zeit t berechnen, die der Mündungsknall von der Rohrmündung bis zur Meßstelle braucht.[1]) Sie ist stets kleiner als die aus der normalen Schallgeschwindigkeit errechnete Zeit t', und zwar wächst die Voreilungszeit $\tau = t' - t$ mit wachsender Pulverladung. — Aus den Messungen an verschiedenen Geschützen ergab sich die maximale Voreilungszeit a zwischen 0,01 Sek. bei Feldkanonen (Ladung etwa $^1/_2$ kg) und 0,06 Sek. bei großkalibrigen Geschützen (Ladung 150 bis 200 kg); im letzteren Fall konnte die Überschallgeschwindigkeit noch in 200 m Entfernung vom Geschütz nachgewiesen werden.

IV. Die Versuche.

1. Beschreibung einer normalen Versuchsreihe.

Bei den Messungen in der Ebene verliefen die normalen Versuche in folgender Weise: Zuerst sprengte S_2 bzw. S_4 (vgl. Fig. 1); der Schall lief von Ost nach West und betätigte die Mikrophone der „O—W-Linie", die an den *einen* (1) der beiden Registrierapparate angeschlossen waren. Nach 17 Sek., kurz ehe der Schall nach S_1 gekommen war, wurde auch der zweite Apparat (2), der mit den Mikrophonen der „N—S-Linie" verbunden war, eingeschaltet. Der Knall traf nun auf die beiden (O—W und N—S) Mikrophone auf S_1 und einige ausgewählte Meßstellen der N—S-Linie (meist L und S_3 oder S_5). Unmittelbar nach Beendigung dieses Versuches wurden die zwei Mikrophone von S_1 entfernt, und man sprengte auf S_1. Der Schall lief nun längs der O—W-Linie nach Osten (Apparat 1) und gleichzeitig nach Süden (Apparat 2). Zuletzt sprengte — nachdem S_1 wieder mit Mikrophonen besetzt war — S_3 bzw. S_5, so daß der Schall von Süd nach Nord lief (Apparat 2) und diagonal längs der O—W-Linie, auf der hierbei meist die Stationen S_1, D, F, H und S_2 eingeschaltet waren.

Zu diesen drei Sprengungen, die einen Versuch bildeten, waren knapp drei Min. nötig, wovon mehr als eine Min. auf die tatsächliche Laufzeit des Schalles kam. Da anzunehmen ist, daß sich in dieser kurzen Zeit die meteorologischen Bedingungen auf dem ausgedehnten Versuchsfeld nicht änderten,

1) Vgl. R. Ladenburg, Zeitschr. f. techn. Physik 1. S. 197. 1920.

gab ein derartiger Versuch ein vollständiges Bild der Schallausbreitung nach allen Richtungen.

2. Berechnung der Schallzeiten.

Die Ausmessung der „Films" lieferte die „beobachteten Schallzeiten". Diese wurden mit denen verglichen, die bei der herrschenden Schallgeschwindigkeit zu erwarten waren. Dazu waren Schallzeittafeln berechnet worden, aus welchen die Schallzeiten von den Sprengstellen aus nach irgend einer der Stationen als Funktion der ebenfalls tabellierten Schallgeschwindigkeit zu entnehmen waren.

Wird zunächst vom Windeinfluß abgesehen und bezeichnet p bzw. b den Luftdruck im absoluten Maß bzw. in cm Hg, s die Luftdichte, s_0 ihren Wert bei 0° C., und 76 cm Quecksilberdruck, ϑ die Temperatur, e den Druck des Wasserdampfes und $\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$ das Verhältnis der spezifischen Wärmen für trockene Luft, so gilt für das Quadrat der Schallgeschwindigkeit die Gleichung:

$$u^2 = \varkappa \frac{p}{s} = \varkappa \cdot \frac{13\,333 \cdot 76 \cdot (1 + a\vartheta)}{s_0 \cdot (1 - 0{,}329 \cdot e/b)}.$$

In dem Korrektionsgliede $0{,}329\ e/b$ ist der Einfluß des Wasserdampfgehaltes der Luft auf $\varkappa$ enthalten. Dabei ist der Wert von $\varkappa$ für trockene Luft nach den besten direkten Messungen mit etwa 1 Promille Unsicherheit gleich 1,402 zu setzen.[1]) Der Wasserdampfgehalt der Luft verringert den $\varkappa$-Wert der trockenen Luft um e/b (1,402 — 1,333), so daß der vom Einfluß der Feuchtigkeit auf die Luftdichte herrührende Faktor

1) O. Lummer u. E. Pringsheim (Ann. d. Phys. 64. S. 555. 1898) fanden 1,4025; W. Makower (Phil. Mag. 5. S. 226. 1903) 1,4010; H. W. Moody (Phys. Zeitschr. 13. S. 383. 1912) 1,4011; E. Höhne (Diss. Breslau 1913) 1,4023; J. R. Partington (Phys. Zeitschr. 14. S. 969. 1913) 1,4022. Wegen der Abweichung der Luft vom idealen Gaszustand sind diese Werte noch um 1 Promille zu erhöhen (vgl. F. A. Schultze u. W. Rathjen, Ann. d. Phys. 49. S. 457. 1916; F. Richarz, Marburger Berichte Nr. 2, S. 7. 1919; T. C. Hebb, Phys. Rev. 14. S. 74. 1919; Phys. Ber. 1. S. 136. 1920), gleichzeitig aber ist der Wert von u^2 um 1 Promille zu erniedrigen (vgl. Schultze u. Rathjen a. a. O.), so daß sich diese Korrektion forthebt. Ein Einfluß der Temperatur auf $\varkappa$ kommt praktisch nicht in Betracht. (Vgl. F. Keutel, Diss., Berlin 1910.)

$1 - 0{,}378\ e/b$ im Nenner um $\frac{0{,}07}{1{,}402} \cdot e/b = 0{,}049\ e/b$ zu vergrößeren ist: so entsteht das Korrektionsglied $1 - 0{,}329\ e/b$.

Die *Lufttemperatur* wurde bei den Messungen in der Ebene an vier Stellen des Versuchsfeldes, nämlich in der Nähe der Zentrale, bei *B* (Drachenwarte), S_2 und S_3 bestimmt und aus diesen Beobachtungen das Mittel genommen. Im Hochgebirge, wo die Temperaturunterschiede zwischen der höchsten (1700 m) und der tiefsten (1000 m) Meßstelle oft 5—7° betrugen, wurde bei der Auswertung berücksichtigt, daß der Schallstrahl in dem Maße, in dem er tiefere Schichten erreichte, höhere Lufttemperaturen antraf und daher größere Geschwindigkeiten erhielt.

Der normale *Windeinfluß* besteht aus einer Vergrößerung bzw. Verkleinerung der Schallgeschwindigkeit um die Komponente der Windstärke in der Schallrichtung. Es war der besondere Zweck der vorliegenden Untersuchungen festzustellen, wie weit diese normale Windkorrektion praktisch ausreicht. Deshalb wurde auf die Messung und auf die Einflüsse von Windstärke und -richtung besondere Sorgfalt verwendet.

Bei den Schallmessungen in der Ebene lagen zwar die Meßstellen der N-S-Linie fast genau auf einer Geraden (vgl. Fig. 1). Für diese Stationen ist also bei Sprengungen von S_1 und S_3 bzw. S_5 aus dieselbe Windkomponente maßgebend. Anders bei der O-W-Linie $S_1 S_2$; hier wurde, besonders, wenn der Wind nahezu senkrecht zu der Verbindungslinie S_1—S_2 wehte, für jede Meßstelle $BDEFHS_2$ eine gesonderte Windkorrektur angebracht. Als im Frühjahr 1917 die beiden Basen verlängert wurden, legte man mit Rücksicht auf diesen Umstand auch die Meßstellen der O-W-Richtung auf eine Gerade (vgl. Fig. 1).

Die aus Temperatur und Feuchtigkeit berechnete Schallgeschwindigkeit wurde also um die mit der Windstärke multiplizierte Windkomponente vermehrt oder vermindert (je nach dem Vorzeichen der Windkomponente) und so eine neue Schallgeschwindigkeit erhalten, mit der nun aus den Schallzeittafeln die Schallzeiten zu den einzelnen Stationen aufs neue „mit Wind“ berechnet wurden.

3. Graphische Darstellung der Versuche.

Um die Ergebnisse jedes Versuches überblicken zu können, wurden als Abszissen die Entfernungen der Meßstellen von der Sprengstelle, als Ordinaten bei jeder Meßstelle die Unterschiede zwischen den beobachteten und berechneten Werten der Schallzeit aufgetragen (vgl. z. B. Fig. 4 – 8). 1 mm entsprach 0,01 Sek.; die Differenzen wurden von der Nullinie aus nach *abwärts* aufgetragen, wenn der beobachtete Wert kleiner als der berechnete war, der Schall also *schneller* als berechnet gelaufen war, — nach *aufwärts*, wenn er zu langsam gelaufen war. So erhielt man Kurvenzüge, die ein klares Bild der vorliegenden Verhältnisse lieferten und Rechenfehler unschwer auszumerzen gestatteten. Geradliniger Verlauf einer von der Nullinie abweichenden Differenzkurve[1]) bedeutete, daß die normale Windkorrektur in qualitativer Weise zutraf, und der Winkel, den sie mit der Nullinie bildete, war ein Maß für die tatsächlich wirksame Windstärke. Krümmungen der Differenzkurve nach unten oder oben zeigten dagegen, daß der Windeinfluß nicht, wie bisher angenommen, der Entfernung proportional war, daß also der Ansatz für den Windeinfluß grundsätzlich geändert werden mußte (Näheres vgl. S. 313 f.).

Die Differenzkurve der Schallzeiten konnte auch als Maß für die Abweichungen der beobachteten von der theoretischen Schallgeschwindigkeit angesehen werden, da der Unterschied

$$t_b - t_r = \frac{s}{c_b} - \frac{s}{c_r} = \frac{s}{c_r} \cdot \frac{c_r - c_b}{c_b}$$

ist, wenn der Index b „beobachtet", r „berechnet" bedeutet und der Nenner $c_r \cdot c_b$ als konstant angesehen werden kann.

Zur Darstellung der Aufnahmen längs $S_1 - S_4$ bei Sprengungen von S_5 aus, bzw. längs $S_1 - S_5$ bei Sprengungen

1) Zur Berücksichtigung der Überschallgeschwindigkeit in der Nähe der Sprengstelle war der der Sprengstelle entsprechende Punkt, für den natürlich die beobachtete und berechnete Zeit = 0 ist, nicht auf die Nullinie, sondern 1 mm = 0,01 Sek. tiefer gelegt. Dadurch würde bei idealer Windberichtigung die Differenzkurve eine 1 mm unter der Nullinie ihr parallel laufende Gerade werden, da der Schall auf allen Meßstellen infolge der zu großen Geschwindigkeit in nächster Nähe der Sprengstelle um etwa 0,01 Sek. früher ankam, als die Berechnung mit normaler Schallgeschwindigkeit ergab.

von S_4 aus, d. h. bei den „Diagonalfilms", wurden in analoger Weise Sprengstelle und Meßstellen eingezeichnet, deren gegenseitige Abstände hier aber proportional den Weg*unterschieden* der Schallstrahlen (statt der Schallwege selbst) gemacht.

Wir haben an mehr als 80 Versuchstagen über 500 Versuchsreihen aufgenommen und in dieser Weise graphisch dargestellt, von denen hier aber nur wenige, besonders charakteristische Diagramme reproduziert werden mögen.

V. Die Ergebnisse.

a) *Allgemeines.*

1. Das Aussehen der Knalle.

Trotz der Verzerrungen, welche durch die elektrischen und mechanischen Eigenschaften von Mikrophon, Transformator und Saite zu befürchten sind, scheint das von dem Apparat gezeichnete Diagramm einigermaßen den tatsächlichen Schwingungen der auftreffenden Schallwellen zu entsprechen.[1]) Denn einmal waren sich die gezeichneten Zickzacklinien bei Verwendung zweier, nebeneinander stehender Mikrophone, die gleichzeitig an die beiden Saiten geschaltet waren, sehr ähnlich, auch bei Mikrophonen von verschiedener Bauart (vgl. Taf. II, erstes Bild, Registrierung von fernen, dumpf rollenden Schüssen); zweitens gaben die gleichen Mikrophone an verschiedenen Orten oder am gleichen Ort unter verschiedenen Witterungsverhältnissen z. T. wesentlich verschiedene Bilder, wovon unten noch öfter die Rede sein wird. — Wurden die Mikrophone in nahezu geschlossenen Räumen aufgestellt, so traten regelmäßige Eigenschwingungen auf, deren Frequenz mit der nach der Helmholtzschen Resonatorformel berechneten angenähert übereinstimmte.[2])

Das Aussehen der Knalle änderte sich mit zunehmender Entfernung von der Sprengstelle in typischer Weise: In 0,5 bis etwa 3 km Abstand waren die größten Aufschläge am Anfang des Knalles, der Beginn der Störung außerordentlich

1) Allerdings wird der Apparat mit wachsender Frequenz der auffallenden Welle immer unempfindlicher, so daß höhere Frequenzen (>100 pro sek.) geschwächt oder gar unterdrückt werden.

2) Diese Versuche wurden von Herrn O. v. Baeyer ausgeführt.

scharf, bis auf wenige zehntausendstel Sekunden genau definiert. Dagegen waren in Abständen von 5—10 km die größten Ausschläge oft etwa bei dem ersten Viertel des Schusses; der erste Ausschlag ging nun fast immer nach der anderen Seite (vielleicht einer Dilatation entsprechend) und war unscharf, nur auf 5—10 Tausendstel Sek. genau meßbar.

Bei Gegenwind zeigten die Knalle nur 1—2 kräftige Ausschläge, nach denen die Saite sofort wieder zur Ruhe kam. Lief dagegen der Knall mit dem Wind, so dauerten die Ausschläge (entsprechend dem langnachhallenden Donner des Schusses) unter Umständen sekundenlang an, oft mit mehrfachen sekundären Anschwellungen.

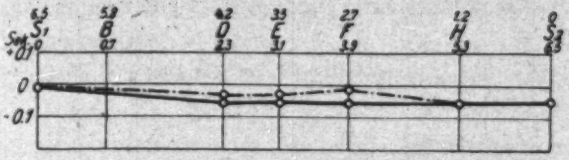
Im Hochgebirge zeigte sich ein typischer Unterschied zwischen den Gipfelmeßstellen, die direkt vom Knall getroffen wurden, und den in Tälern gelegenen, welche nur abgebeugten Schall erhielten (vgl. Tafel II). Die Knallbilder der ersteren waren ungefähr von derselben Form wie die in der Ebene und entsprachen etwa einer Frequenz von 50—100 Schwingungen pro Sekunde, die Talstationen dagegen zeigten kurze Diagramme, aus denen sich eine Frequenz von nur 15—30 berechnen ließ. Diese langsamen Schwingungen wurden von den Beobachtern häufig nicht gehört. (Der starke Ausschlag am Ende jedes Diagrammes rührt vom Ausschalten des Mikrophones her.)

2. Einfluß des Windes, ohne Berücksichtigung der Zunahme der Windstärke mit der Höhe.

Steht die Richtung des Windes senkrecht zu der der Schallstrahlen, so darf der Wind keinen Einfluß auf die Schallgeschwindigkeit haben. Die Versuche bestätigten diese Annahme vollauf.

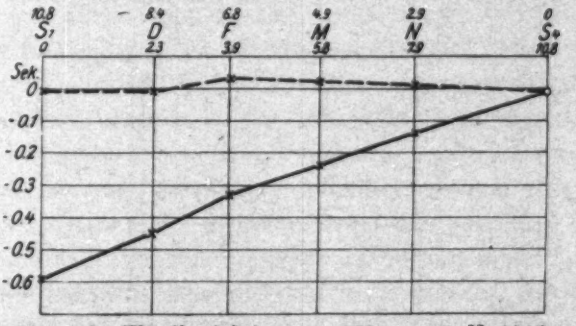
Als Beispiel seien die Messungen vom 7. November 1916 angeführt (Fig. 4), bei denen in etwa 9 m Höhe schon eine Windstärke von 8 m/sek. senkrecht zur Schallrichtung gemessen wurde. Der etwas unregelmäßige Verlauf der Differenzkurve kommt daher, daß die Stationen der Meßstrecke nicht genau in einer geraden Linie lagen und dadurch die Komponenten zwar für alle sehr klein, aber doch von sehr verschiedener Größe waren (vgl. S. 301). Die Windkorrektur verringerte noch die kleinen Abweichungen. Sie war für die beiden äußersten

Meßstellen trotz der Stärke des Windes = 0; die Unterschiede zwischen beobachteter und berechneter Laufzeit betrugen bei Laufzeiten von 16—19 Sek. nur 4,4 bzw. 6,0 Hundertstel Sek. Diese kleinen Abweichungen lassen sich zwanglos durch eine nur um wenige Bogengrade falsch gemessene Windrichtung erklären.



Schallrichtung senkrecht zur Windrichtung. Wind 8 m/sec.
242 vom 7. XI. 1916.
—o— Ohne Windkorrektur -·-o-·- Normale Windkorrektur
Fig. 4.

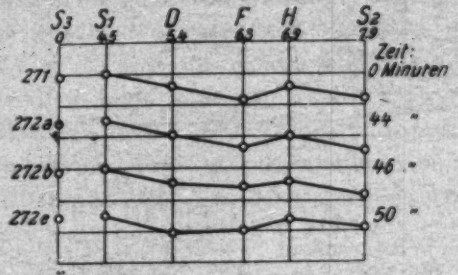
Da jeder Wind einen mehr oder weniger böigen Charakter hat, mußte befürchtet werden, daß bei der Empfindlichkeit der Methode die kleinen Unregelmäßigkeiten in der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles sich durch ein unregelmäßig zackiges Aussehen der Differenzenkurven bemerkbar machen



Normale Windberichtigung. 379 vom 3. V. 1917.
—x— Ohne Windkorrektur - - x - - Normale Windkorrektur
Fig. 5.

würden. Diese Annahme bestätigte sich jedoch nicht. Offenbar integriert der Schall auf seiner kilometerlangen Bahn über so viele Windmaxima und -minima, daß ein wohldefinierter Mittelwert entsteht. So ließen sich häufig auch große Differenzen durch Anbringung der Windberichtigung auf verschwindend kleine Beträge verringern. Beispiel: Versuche vom 3. Mai 1917, Fig. 5. Abweichungen, die man auf einzelne Böen zurückzuführen geneigt schien, erwiesen sich häufig als reell.

Man konnte das zeigen, indem man denselben Versuch in Abständen von einigen Minuten mehrfach wiederholte. Die Differenzkurven waren dann in der Regel von einer erstaunlichen Änlichkeit. Beispiel: Versuch vom 14. Dezbr 1916, Fig. 6.



Ähnlichkeit von Differenzkurven.

Fig. 6.

3. Sekundäre Schallstrahlen.

Bei etwa 30 Versuchsreihen zeigten die weiter von der Sprengstelle abliegenden Stationen zwei oder mehrere Ausschläge in einem Zeitabstand von 5—20 hundertstel Sekunden.

Sekundäre Schallstrahlen. 304. S_3 O-W vom 7. II. 1917.

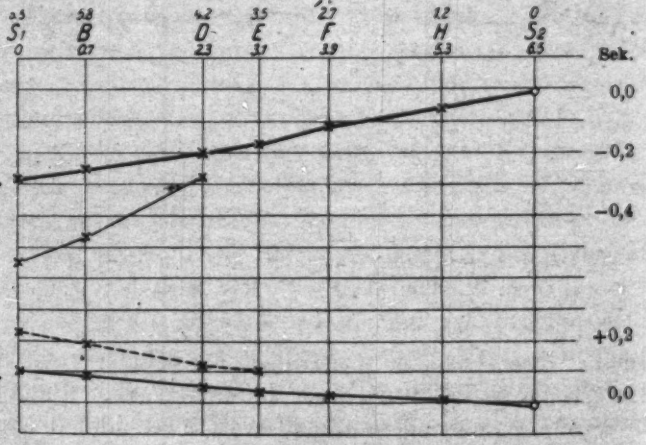


Fig. 7.

Fig. 8.

316. S_3 O-W. O-W vom 23. II. 1917.

Es ergab sich, daß die zweiten Ausschläge der einzelnen Stationen, in die graphische Darstellung eingereiht, einen zweiten, glatten Kurvenzug bildeten (Fig. 7 u. 8). Offenbar

machte sich in diesen Fällen in größerer Entfernung ein *zweiter, sekundärer Schallstrahl* bemerkbar. Bei manchen Versuchen zeigte sich die Verdoppelung nur bei dem Schallstrahl, der *mit* dem Winde lief, bei anderen, etwa ebenso häufig, nur bei dem gegen den Wind laufenden Strahl. Gleichzeitig bei *beiden* Sprengungen eines Versuches (mit und gegen den Wind) ist sie nie beobachtet worden.

Die erst in größerer Entfernung von der Sprengstelle einsetzende sekundäre Kurve liegt *unter* der primären — der sekundäre Strahl kommt also zu früh — wenn der Schall mit dem Winde lief (Beispiel: Fig. 7); *über* ihr, wenn er gegen den Wind gerichtet war (Fig. 8). Bei dem Effekt *mit* dem Wind ist die sekundäre Kurve in der Regel stärker gegen die Nullinie geneigt als die primäre, *gegen* den Wind läuft sie der primären einigermaßen parallel.

Bei einigen Versuchen ließ sich auch ein dritter Schallstrahl mehrere Stationen weit verfolgen.

Gegen den Wind ging in der Regel der primäre Strahl in größerer Entfernung verloren, während die Intensität des sekundären immer mehr zunahm. Ein Beispiel für diesen Fall ist Versuch 250 vom 13. November 1916, Sprengung von S_2. Der Film ist auf Tafel III reproduziert. Der dem Knallbild auf H, F, E und D folgende starke Ausschlag rührt von dem Ausschalten des Mikrophons durch den Beobachter her.[1]) Auf S_1 wurde der Schuß mit dem zweiten, empfindlich geschalteten Apparat aufgenommen und nicht ausgeschaltet. Die Ausschläge bei *F* und *D* sind sich sehr ähnlich, trotzdem gehört der erstere dem primären, der letztere einem sekundären Strahl zu, der mit einer Verspätung von 0,2 Sek. weiterlief. Von *H* bis *F* zeigte sich nur der primäre Strahl, bei *E* sind beide Ausschläge zu erkennen; von da ab ist der primäre Strahl vollständig verschwunden, der sekundäre dagegen erzeugte große Ausschläge bis S_1.

Manchmal traten an keiner Stelle doppelte Ausschläge auf und nur die graphische Darstellung zeigte den Sprung in dem stetigen Verlauf der Differenzenkurve. Im Gebirge gelangten derartig ausgeprägte Strahlverdoppelungen nie zur Beobachtung.

Die Ursache dieser sekundären Knalle ist wohl zweifellos

1) Der Zeitunterschied zwischen Knalleinsatz und Ausschlag gibt die Reaktionszeit des Beobachters.

in besonderen Wind- und Temperaturverhältnissen in höheren Atmosphärenschichten, und zwar in bestimmten Gradienten dieser Werte zu suchen (über Einfluß von Windgradient vgl. S. 313ff.), die eine Art Reflexion mehrerer, unter verschiedenen Winkeln ausgehender Schallstrahlen bewirken.[1]) Warum die Verdopplung stets nur in der einen Richtung beobachtet wird, bleibt allerdings noch zu erklären.

4. Inversionen, Nebel und Luftschlieren.

In der Regel nimmt die Lufttemperatur mit zunehmender Höhe über dem Erdboden ab, und zwar um etwa 0,6° pro 100 m. Bisweilen beobachtet man jedoch auch eine Temperaturzunahme mit wachsender Höhe — unter Umständen von 10° und mehr in wenigen hundert Metern: Eine „Inversion" oder „Sperrschicht". Ein anomaler Einfluß einer derartigen Inversion auf die Schallausbreitung, der aus theoretischen Gründen erwartet werden konnte, ließ sich nie mit Sicherheit nachweisen. Allerdings wurden während der Versuche nur sehr selten Inversionen von mehr als 4—5° beobachtet. Vielleicht treten die sekundären Schallstrahlen bei Inversionen etwas häufiger auf; dann läßt sich aber nicht erklären, warum die Verdoppelung nur in einer Richtung beobachtet wurde.

Häufig wurde dagegen beim Vorhandensein einer Inversion ein mehr oder weniger intensives, aus der Luft kommendes, donnerartiges *Echo* beobachtet, das dem Knall nach mehreren Sekunden folgte (und deshalb für die Messungen nicht mehr in Frage kam). Am eindruckvollsten zeigte sich diese Erscheinung am 21. November 1916: In der Nähe von allen drei Sprengstellen war der Schuß nach 1—2 Sek. vollständig verhallt; 5—10 Sek. später setzte dann von allen Seiten her ein mächtiges Echo „wie Trommelfeuer" ein. Der Tag war durch Nebel und durch das Auftreten von sogenannten Neben-

1) Längere Zeit nach dem Abschluß und der ersten Zusammenstellung dieser Versuche wurde uns eine Mitteilung von Herrn R. Emden bekannt (Meteor. Zeitschr. 1918. S. 13—29 u. 74—123), in welcher derartige Strahlverdoppelungen durch bestimmte Windgradienten auch quantitativ erklärt werden und in der auch ältere Wahrnehmungen mehrfacher Knalle (in Abständen von mehreren Sekunden oder gar Minuten aufeinanderfolgend) zitiert werden; z. B. J. N. Dörr, Wien. Akad. Ber. [2a] 122. S. 1083. 1913.

sonnen ausgezeichnet. Später wurde eine intensive Inversion festgestellt, deren obere Grenze bei 400 m lag.

Da Bodennebel häufig von Inversionen begleitet sind, wurden derartige Echos in der Regel an Nebeltagen beobachtet. Der Nebel an sich hat jedoch, wie aus den Versuchen hervorgeht, keinerlei merkbaren Einfluß auf die Schallgeschwindigkeit oder die Schallintensität.

Nach Tyndall kann die Hörbarkeit stark herabgesetzt werden durch „akustische Wolken", das sind Luftschlieren, welche den Schall diffus zerstreuen. Bei unseren Versuchen trat diese Erscheinung nicht wesentlich hervor, immerhin zeigte sich manchmal, wenn die Versuche am Vormittag bei klarem Wetter vorgenommen wurden, daß die Hörbarkeit bei den ersten Versuchsreihen besser war und mit zunehmender Zeit, mit der wachsenden Bestrahlung des Bodens sich allmählich verschlechterte. In demselben Maße nahmen die registrierten Ausschläge ab.

b) *Messung der Schallgeschwindigkeit.*

1. Literatur.

Die Schallgeschwindigkeit in Luft wurde bisher entweder (a) direkt mit Knallen aus Weg und Zeit oder (b) indirekt in einer Röhre aus Schwingungszahl und Wellenlänge bestimmt. Die Ergebnisse, auf 0° und trockene Luft reduziert, sind:

a) 1.	Eine französische Kommission[1]) fand 1822 . .	330,5
2.	Regnault[2]) (in 10—100 cm weiten Röhren) .	330,6
	(in freier Luft)	330,7
3.	Violle und Vautier[3]) (in weiten Rohren) . .	331,2 ± 0,1
4.	Frot[4]) (im Freien, mit Kanonenschüssen) . .	330,6
5.	Esclangon[5]) (ebenso)	330,9

1) Ann. Chim. et Phys. **20**. S. 210; vgl. auch Pogg. Ann. **5**. S. 477. 1825. Bei 16° C., 755,6 mm Druck und 72 Proz. Feuchtigkeit wurden 340,8 m/sek. gefunden.

2) H. V. Regnault, Mem. de l'Acad. **37**. I. S. 3. 1868. — Compt. rend. **66**. S. 209. 1868.

3) J. Violle et Th. Vautier, Compt. rend. **110**. S. 230. 1890; Ann. chim. et phys. (5) **19**. S. 305. 1890.

4) M. Frot, Compt. rend. **127**. S. 609. 1898. (Nicht ganz einwandfrei, da die Überschallgeschwindigkeit am Detonationszentrum nicht eliminiert wurde.)

5) E. Esclangon, Compt. rend. **168**. S. 165. 1919. — Beibl. d. Phys. **43**. S. 718. 1919. (Veröffentlicht 2 Jahre nach Abschluß der hier vorliegenden Versuche.)

b) 1. Wertheim[1]) (Pfeifentöne) 331,33
2. Schneebeli[2]) (stehende Wellen in Röhren) . 332,06
3. Wüllner[3]) (Kundtsche Staubfiguren) . . . 331,90
4. Thiesen[4]) (geschlossener Resonator) . . . . 331,92 ± 0,05
5. Grüneisen und Merkel[5]) (nach Thiesen, extrapoliert auf unendl. weite Röhren) . . . 331,74

Eine dritte Methode wurde von Hebb[6]) angewandt, der die Wellenlängen hoher Töne zwischen großen Parabolspiegeln variabler Entfernung mittels Telephon im Brennpunkt eines der Spiegel ausmaß. Er fand: 331,4 m/sek.

Der Mittelwert der unter a) genannten Arbeiten[7]) (330,78) ist um 1,0 m/sek. kleiner als der der Gruppe b) (331,79), während der theoretische Wert (vgl. S. 300) 331,47 m/sek. beträgt.

2. Eigene Versuche. (v. A.)

Eine absolute Bestimmung der Schallgeschwindigkeit war ursprünglich nicht geplant; es lag aber nahe, diejenigen Versuche, bei denen der Schall sowohl auf dem Hin-, als auf dem Rückweg auf den äußersten Stationen registriert wurde, dazu zu verwenden. Indem man das Mittel der Schallgeschwindigkeit auf den beiden Wegen bildet, eliminiert man den normalen Windeinfluß. Die so aus 55 Versuchen bestimmte Schallgeschwindigkeit ergab sich merklich kleiner als der aus Temperatur und Feuchtigkeit berechnete Wert. Es erschien uns jedoch diese Auswertung aus verschiedenen Gründen (Nichtberücksichtigung der Überschallgeschwindigkeit in der Nähe der Sprengstellen, verschiedene Bahnen der Schallstrahlen auf Hin- und Rückweg, mangelhafte Temperaturbestimmung u. a.) nicht ganz einwandfrei, und da alle erforderlichen Mittel zur Verfügung standen, wurden besondere Messungen zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit angestellt.

---

1) W. Wertheim, Pogg. Ann. 77. S. 427 u. 544. 1849.
2) H. Schneebeli, Pogg. Ann. 136. S. 296. 1869.
3) A. Wüllner, Wied. Ann. 4. S. 321. 1878.
4) M. Thiesen, Ann. d. Phys. 25. S. 506. 1908.
5) E. Grüneisen und E. Merkel, Tätigkeitsber. d. phys.-techn. Reichsanst. 1920. S. 13.
6) T. C. Hebb, Phys. Rev. 20. S. 89. 1905; Neuberechnung ebenda (2) 14. 74. 1919. — Phys. Berichte 1. S. 136. 1920.
7) Ohne die Messungen von Frot (vgl. Anm. 4 vorige Seite!).

Die Versuche erfolgten zuerst zwischen den Stationen S_1 und K, deren Entfernung von Mikrophon zu Mikrophon nochmals zu 966,44 ± 0,08 m gemessen wurde. Dazu waren bei jeder Meßstelle noch 25 cm zu rechnen, weil die Mikrophone in den Erdgruben standen. Ein besonderer Vorzug dieser Basis war, daß sich zwischen beiden Meßstellen ein Waldstück befand, wodurch der Wind erheblich verringert wurde. Die beiden Sprengstellen lagen in der *Verlängerung* der Basis, je etwa 50 m jenseits des Mikrophones. Da nur mit 200 g Sprengstoff gesprengt wurde, übertraf diese Entfernung das Gebiet der Überschallgeschwindigkeit schon bei weitem. Zur Messung von Lufttemperatur und Feuchtigkeit dienten zwei Assmannsche Aspirationspsychrometer, die nahe den Enden der Basis etwa 2 m über dem Boden aufgestellt, alle 3 Minuten abgelesen wurden.

Ist $u = s/t$ der Mittelwert der auf dem Hin- und Rückweg bei der mittleren Temperatur ϑ und dem Wasserdampfdruck e gemessenen Schallgeschwindigkeit, so hat die auf 0° und trockene Luft reduzierte Geschwindigkeit nach den Angaben auf S. 300 den Wert:

$$u_0 = \frac{s}{t}\sqrt{\frac{1 - 0{,}329\ e/b}{1 + \alpha\vartheta}}\ .$$

Mit dieser Formel ergaben sich für u_0 folgende Werte:

Am 14. März 1917	330,51	Am 15. März 1917	330,66
	330,93		330,72
			330,51

Weitere Versuche wurden auf einer geraden, breiten Allee gemacht, auf der eine Strecke von 972,42 ± 0,06 m abgemessen wurde. Die Versuchsanordnung blieb dieselbe, nur wurde die Temperatur auch in der Mitte der Strecke mit einem dritten, in $^1/_5$ Grade geteilten, geeichten, aspirierten Thermometer gemessen; außerdem wurden auf der Versuchsstrecke an zwei Stellen in etwa 2 m Höhe Windrichtung und -stärke bestimmt. Die Mikrophone standen nun (in ihren Windkegeln) frei auf der Straße, die Sprengstellen lagen 1,5 m über dem Boden, 50—60 m außerhalb der Meßbasis.[1])

1) Betreffs einiger Verbesserungen der Anordnung, die der Erhöhung der Meßgenauigkeit dienten, vgl. den Bericht über die Ausbreitung des Schalles usw. von R. Ladenburg und E. v. Angerer, Berlin, Reichsdruckerei 1918.

Die Resultate sämtlicher Versuche auf dieser Straße sind:

Am 18. April 1917	330,65	Am 10. Mai 1917	330,99
	330,73		331,15
	330,74		330,84
	330,81	Am 12. Mai 1917	330,59
			330,56

Weiter wurden die beiden durch Windstille und störungsfreie Schallausbreitung für diese Bestimmung am besten geeigneten Versuche auf großer Basis (6,5467 + 6,5279 = 13,0746 km) zur Berechnung der Schallgeschwindigkeit verwendet. Sie ergaben 330,83 bzw. 330,84 m/sek.

Der Mittelwert aller hier angegebenen Messungen mit Berücksichtigung ihrer Gewichte ist

$$\underline{330{,}78}$$

mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,1 m/sek. Die Übereinstimmung mit den älteren im Freien erhaltenen Werten ist zufriedenstellend (330,5—331,1); dagegen weicht unser Wert von dem theoretischen (331,47) bzw. von dem mit Wellen erhaltenen (331,79) um 2 bzw. 3 Promille ab. Die Ursache dieses Unterschiedes konnte nicht aufgedeckt werden.

Zur kritischen Bewertung dieser Versuche möge folgendes bemerkt werden:

1. Für die Messungen (besonders für die auf der kleinen Basis) kommen als hauptsächliche Fehlerquellen in Betracht:

a) *Zeit*: Das Chronometer ging in 19 Tagen 14 Sekunden nach. Das entspricht einem Fehler der Sekunde von 0,008 Promille, der völlig vernachlässigt werden kann. Ungleiche Länge der Sekunden konnte (mittels Zeitmarken) hier in keinem Falle festgestellt werden.

b) *Weg*: Der angegebene Maximalfehler der auf der Straße abgesteckten Strecke von 6 cm entspricht 0,06 Promille und kommt gleichfalls nicht in Betracht.

c) *Meteorologische Angaben*:

Einem möglichen Fehler		entspricht ein Fehler der Schallgeschwindigkeit von	
der Temperatur von . .	0,1°	0.19 Promille oder	0,063 m/sek.
des Dampfdruckes . . .	0,1 mm	0,025 „ „	0,008 „
des Barometerstandes .	1 „	0,002 „ „	0,0007 „

d) *Ablesegenauigkeit der Ausschläge*: Da nur zwanzigstel Zeitmarken geschätzt werden konnten, ist bei jeder Messung ein Zeitmeßfehler von 0,1 Z. M. = 0,002 Sek. denkbar, also bei den Versuchen auf der kurzen Basis ein Fehler der Einzelmessung von 0,7 Promille. Da sich jedoch der wahrscheinliche Fehler des Resultates, in den auch diese Zeitmeßfehler eingehen, zu nur 0,034 m/sek. entsprechend 0,1 Promille berechnet, dürften die Ablesefehler tatsächlich sehr klein gewesen sein. — Leider sind die Films und ein Teil der Protokolle der Versuche vom 14. und 15. März und des Versuches Nr. 336 vom 16. März verloren gegangen, so daß eine genauere Nachmessung nicht mehr möglich ist.

2. Für v_0 war seinerzeit in dem auf S. 311 genannten „Bericht" ohne Berücksichtigung der Korrektion von c_p/c_v auf trockene Luft der Wert 330,67 m/sek. als arithmetisches Mittel ohne Einführung von Gewichten angegeben worden. Die genannte Korrektion, die hier auf Veranlassung einer Bemerkung von Hrn. W. Nernst im Berliner Colloquium angebracht wurde, erhöht diesen Mittelwert um 0,08 m/sek.; der übrig bleibende Unterschied von 0,03 m/sek. entsteht bei Berücksichtigung der Gewichte.

Ähnliche Messungen im Gebirge zwischen zwei Berggipfeln könnten vermutlich entscheiden, ob die angegebenen Werte nicht durch einen Temperaturgradienten in der nächsten Nähe des Bodens gefälscht seien. Jedoch gelang es bis zum Abschluß der Versuche nicht, Temperatur (und Feuchtigkeit) in dem Luftraum zwischen den beiden Stationen mit genügender Präzision zu messen.

c) *Einfluß des mit der Höhe an Stärke zunehmenden Windes.*

Ist die Schallgeschwindigkeit in verschiedener Höhe über dem Erdboden verschieden groß, so tritt bekanntlich eine *Krümmung* der Schallstrahlen auf.[1]) Ist, wie gewöhnlich infolge der Hemmung, die der Wind am Erdboden erfährt, die Windstärke in der Höhe größer als am Boden, so ist für den *mit* dem Winde laufenden Schall die Geschwindigkeit oben

1) G. G. Stokes, Brit. Ass. Rep. 1857. S. 22; J. Tyndall, Phil. Trans. 1874; vgl. auch Der Schall 3. S. 407. 1897; Lord Rayleigh, Theorie of sound, II. § 289 ff.

größer als unten, mithin gelangt ein mit dem Winde im Bogen laufender Schall in Gebiete größerer Geschwindigkeit und kann so einen in gleicher Höhe mit der Schallquelle stehenden Beobachter rascher erreichen, als auf dem geraden Wege: Dies ist dann nach dem Fermatschen Satze die Bahn, die der Schallstrahl tatsächlich verfolgt. Die mit dem Winde gehenden Schallstrahlen beschreiben also einen nach unten offenen Bogen, und ein Beobachter, dem der Wind den Schall „zuträgt", hört den Schall ein wenig schräg von oben kommend durch einen Strahl, der die Schallquelle ein wenig schräg nach oben laufend verlassen hat. Diese Strahlen haben den Vorteil, auf dem größeren Teile ihres Weges außer dem Bereich der gewöhnlichen Bodenhindernisse (Wald usw.) zu sein, und treffen daher mit erheblich größerer Stärke das Ohr des Beobachters. Ähnlich, nur weniger stark, wirkt Temperaturzunahme mit der Höhe (Inversion), da auch ihr eine größere Schallgeschwindigkeit entspricht.

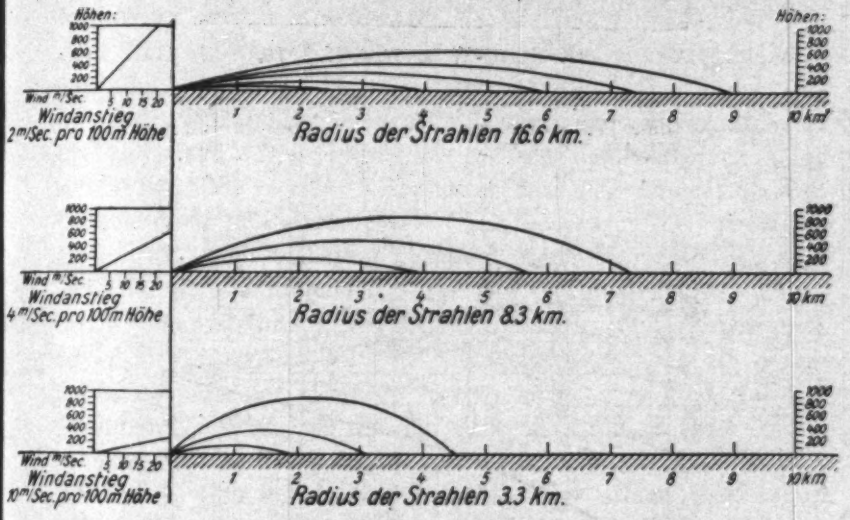
Als während des Krieges die Anomalien in der Hörbarkeit von Geschützfeuer erhöhtes Interesse fanden, wurde die Bahn eines Schallstrahles in einer geschichteten Atmosphäre verschiedentlich berechnet[1]), am eingehendsten von R. Emden.[2]) Für kleinere Entfernungen, wie sie bei den vorliegenden Messungen in Betracht kommen, hat M. Born in einer nicht veröffentlichten Arbeit die Korrektur berechnet, die bei einem gegebenen Windgradienten an der Laufzeit des Schalles angebracht werden muß. Fig. 9 zeigt nach Born die Bahnen der Schallstrahlen bei linearen Windgradienten von verschiedener Stärke.

Es gelang nun bei den Versuchen in Flandern, diesen Einfluß des Windgradienten auf die Schallzeit in vielen Fällen

1) G. v. d. Borne, Physik. Zeitschr. 11. S. 483. 1910; F. M. Exner, Meteorolog. Zeitschr. 32. S. 318. 1915; v. Everdingen, Proc. Amst. 18. S. 933. 1915; Fr. Nölke, Physik. Zeitschr. 17. S. 31 u. 283. 1916; V. Kommerell, Physik. Zeitschr. 17. S. 172. 1916; W. Schmidt, Physik. Zeitschr. 17. S. 333. 1916; E. Schrödinger, Physik. Zeitschr. 18. S. 445 und 567. 1917.

2) R. Emden (Meteorolog. Zeitschr. 35. S. 14, 74 u. 114 ff. 1918) findet bei normaler Temperaturabnahme und linearem Windanstieg mit der Höhe, daß die Bahn eine Parabel ist und daß die Laufzeit ebenso groß ist wie die eines geraden Strahles, der in $^2/_3$ der Scheitelhöhe des parabolisch gekrümmten Strahles verlaufen würde.

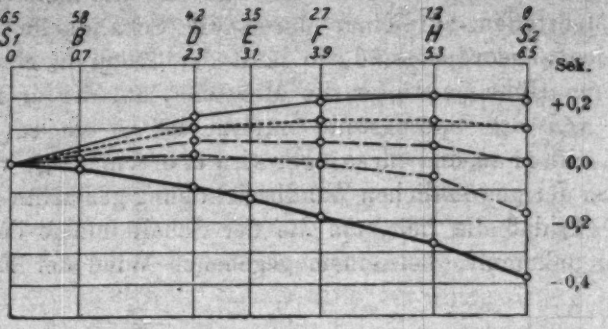
tatsächlich nachzuweisen. Wenn nämlich, wie hier, eine Reihe von Meßstellen auf einer durch die Schallquelle gehenden Geraden angeordnet sind, so läuft der Schall in einer um so größeren Höhe, je weiter die Meßstelle, auf der er registriert wird, von der Sprengstelle entfernt ist — um so stärkeren Wind trifft er an, und um so mehr wird er beschleunigt (vgl. Fig. 9). Die bei der gewöhnlichen Windberichtigung gemachte Annahme, (S. 304 f.) daß die Zeit, um die der Schall infolge des Windes früher ankommt, bei einem gegebenen Wind der Entfernung



Berechnete Bahn der Schallstrahlen bei Windgradient.

Fig. 9.

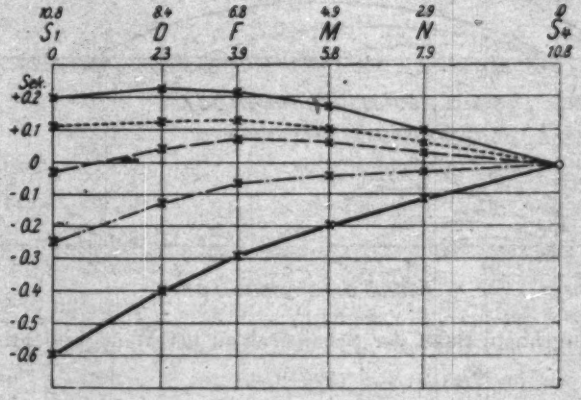
der Stationen *proportional* ist, *trifft also hier nicht mehr zu:* Sie wächst *schneller* als die Entfernung. Infolgedessen ist die graphisch dargestellte Differenzkurve hier keine gegen die Nullinie geneigte Gerade, sondern eine stetig gekrümmte Kurve. Dies ist demnach das Kriterium für einen gekrümmten Schallstrahl. Für eine entsprechende Windberichtigung darf nicht mehr bei allen Meßstellen der gleiche Wind benützt werden, sondern man muß den Wind in um so größerer Höhe nehmen, je weiter die Meßstelle von der Schallquelle entfernt liegt. Diese Erscheinung wurde bei einer großen Zahl von Versuchen beobachtet. Besonders deutliche Beispiele sind in Figg. 10,



234. S_1. O-W vom 28. X. 1916.

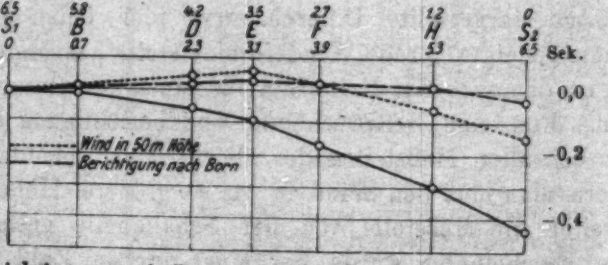
Fig. 10.

——— Ohne Windkorrektur – – – – – Wind in 100 m Höhe
– · – · Wind in 9 m Höhe ——— „ „ 200 „ „
– – – „ „ 50 „ „



455. S_4. O-W vom 7. VII. 1917.

Fig. 11.



Windberichtigung nach Born. 247. S_1. O-W vom 11. XI. 1916.

Fig. 12.

11 und 12 gezeichnet. Bei Versuch 234 war die Windkomponente in der Richtung $S_1 - S_2$: 9 m über dem Boden: 3,5 m/sek; 50 m üb. d. B.: 6,4 m; 100 m üb. d. B. 8,1 m/sek. 200 m üb. d. B. 9,6 m/sek. — Bei Versuch 455: 9 m üb. d. B.: 5,9 m/sek, 50 m üb. d. B.: 9,7 m/sek, 100 m üb. d. B. 12,0 m/sek, 200 m üb. d. B.: 13,6 m/sek.

Die ohne Windberichtigung berechneten Werte liegen auf einem nach unten konkaven Bogen (——) und weichen bis 0,6 Sek. von den normalen Laufzeiten bei Windstärke 0 ab. Der Wind aus 9 m Höhe (·–·–·–) reicht (z. B. bei Versuch 234) nur zur Berichtigung der nächsten Stationen aus; der aus 50 m Höhe (– – –) berichtigt die Werte der entfernteren Meßstellen nahezu, während er die der näheren überkorrigiert. Dies gilt a fortiori von dem stärkeren Wind in 100 bzw. 200 m Höhe. Berechnet man dagegen gemäß dem tatsächlichen Windgradienten die theoretischen Voreilungszeiten für jeden einzelnen Abstand (nach Born) so bekommt man bei gleichmäßigem Verlauf des Gradienten gute quantitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, wie z. B. Fig. 12 zeigt. Im allgemeinen ist aber die Windänderung mit der Höhe zu unregelmäßig, um quantitativ in Rechnung gesetzt zu werden. Häufig ist z. B. eine Windschicht nur in der Nähe des Bodens, während von 50 oder 100 m ab fast Windstille herrscht. Vor allem aber ändert sich meist nicht nur die Stärke, sondern auch die Richtung des Windes mit der Höhe, so daß die in Betracht kommenden Wind*komponenten* Gradientenkurven der unregelmäßigsten Formen liefern. Andererseits ergaben die vielen hundert Versuche, daß man meist recht gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erhält, wenn man den oberhalb der gewöhnlichen Geländeunebenheiten in 9—10 m Höhe herrschenden Wind in Rechnung setzt: Bei 10—15 Sek. Laufzeit betrugen (bei den Versuchen in der Ebene) die Abweichungen zwischen beobachteten und berechneten Zeiten im Mittel nur $\pm$ 0,09 Sek., im Gebirge, wo die Windstärken viel geringer waren, etwa 0,04 Sek.

Im Gebirge zeigte sich die Gültigkeit des Fermatschen Satzes dadurch, daß der erste Knalleinsatz regelmäßig mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,02 Sek. *dem* Schallweg entsprach, der die

kürzeste Verbindungslinie zwischen der Sprengstelle und dem oft hinter einem Bergkamm liegenden Mikrophon bildete.

Pflanzt sich der Schall *gegen* den mit der Höhe zunehmenden Wind fort, so hat er in der Höhe geringere Geschwindigkeit als am Boden und wird daher nach oben abgebogen. In hinreichender Entfernung geht also der Schall über den Kopf des in gleicher Höhe wie die Schallquelle befindlichen Beobachters hinweg, wenn nicht die Schallquelle etwa auf einem Gipfel liegt, so daß Strahlen schräg nach unten von ihr ausgehen können. Daher rührt im Flachland die außerordentlich geringe Hörbarkeit des Schalles gegen den Wind.

So genügten bei den Versuchen 252—254 (Windkomponente in Richtung S_2 nach S_1 in 9, 50, 100 und 200 m Höhe: 2,6 bzw. 4,0, 5,6, 8,5 m/sek) auf S_2 2 kg Sprengstoff, um auf S_1 große Ausschläge hervorzurufen; von S_1 in der Richtung nach S_2 drang der Knall mit 6 kg nur 3 km weit, mit 10 kg wurde er bis 5 km registriert, in 3 km Abstand aber schon nicht mehr gehört. Bei den Versuchen 284 und 285 (Windkomponente S_1 nach S_2 in 9, 50, 100, 200 m Höhe 3,3, 5,2, 4,5 und 6,0 m/sek) wurde in S_1 und S_2 mit je 3 kg gesprengt: *Mit* dem Wind bis zur letzten Meßstelle laute Knalle, die überall deutlich gehört und registriert wurden, *gegen* den Wind sprach nur die erste, 1,2 km entfernte Station an. Dieselbe Erscheinung wurde auch immer wieder (bei den Messungen in der Ebene) an dem Feuer der (12 km entfernten) Front beobachtet. Im Gebirge dagegen, wo die Sprengstellen auf Gipfeln lagen, drangen die Schüsse ausnahmslos (von Störungen abgesehen) in beiden Richtungen bis zu der letzten, 6,4 km entfernten Station durch.

Die theoretische Folgerung, daß der Schall bei Windgradient schräg von oben kommt, konnte im Flachland mit Hilfe des für solche Versuche besonders konstruierten „vertikalen Richtungshörers“ [1]) nachgewiesen werden: Zwei Trichter an den Enden einer um eine horizontale Achse drehbaren

1) Vgl. hierzu die Theorie des seitlichen Hörens und des „horizontalen Richtungshörers“ bei M. v. Hornborstel u. M. Wertheimer, Sitz. Ber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 20. S. 388. 1920.

Stange von 1 m Länge sind mit Schläuchen zu den Ohren des Beobachters geführt. Ein schräg von oben kommender Knall erreicht den oberen Trichter und das damit verbundene (z. B. rechte) Ohr früher als den anderen Trichter und das andere Ohr, so daß der Beobachter den Schall extrem seitlich (z. B. rechts) hört. Er dreht nun die Stange, bis der Eindruck „Mitte" entsteht und liest an einer Teilung den Neigungswinkel ab. So konnte nachgewiesen werden, daß der Schall, wenn er mit einem in der Höhe zunehmenden Winde läuft, bei Entfernungen von 6—20 km unter einem Winkel bis zu 12° schräg von oben eintrifft. Nimmt dagegen die Windkomponente in der Höhe nicht zu, so betrug der Winkel nur 1—2°. Für die quantitative Prüfung der Theorie war gerade wie bei den Zeitmessungen die Windänderung mit der Höhe zu unregelmäßig.

d) *Bestimmung der Schallrichtung.* (*v. A.*).

Herr Zenneck hatte (1914) folgende Methode angegeben um die *Richtung*, aus der ein Knall kommt, zu bestimmen:

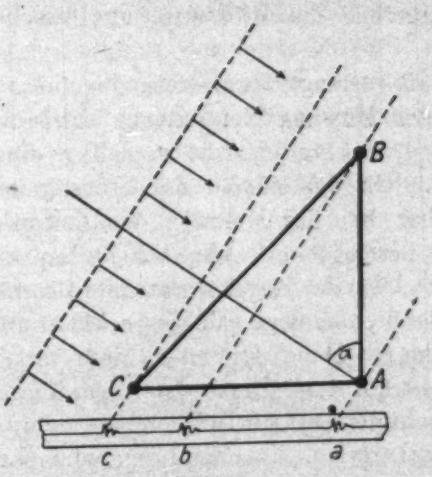


Fig. 13.

Drei Mikrophone *A*, *B*, *C* (Fig. 13) bilden die Ecken eines gleichschenklig rechtwinkeligen Dreieckes, dessen Katheten etwa 200 m lang sein mögen. Die Zeitmomente der von den Mikrophonen bewirkten Ausschläge des Registrierapparates seien *c*, *b*, *a*.

Ist die Wellenfläche des Knalles eben und bildet ihre Normale mit B-A den $\sphericalangle \alpha$, so ist

$$\frac{c-a}{b-a} = \operatorname{tg} \alpha .$$

Bei dieser Methode brauchen die Absolutwerte der Zeiten c—a und b—a nicht bekannt zu sein, ebensowenig die Größe der Schallgeschwindigkeit.

Wegen des Windeinflusses und weil die Entfernung bis zu dem Knallzentrum nicht unendlich groß, die Wellenfläche also nicht eben ist, müssen an dem Winkel α leicht zu berechnende Korrekturen angebracht werden.

Nach diesem Verfahren wurden eingehende Versuche angestellt, anfangs mit dem rechtwinkeligen Dreieck, später mit nur zwei Meßstellen (C und D). Durch die Differenz der Ankunftszeiten des Knalles auf beiden Mikrophonen ist die Hyperbel bestimmt, auf welcher sich das Knallzentrum befindet, und diese kann man durch ihre Asymptote ersetzen, wenn die Entfernung der beiden Meßstellen sehr klein gegen ihre Entfernung von der Sprengstelle ist. So erhält man aus der Zeitdifferenz die Richtung, aus welcher der Schall kommt.

Naturgemäß verlangt diese Methode eine recht hohe Genauigkeit in der Messung der kleinen Zeitdifferenzen: Ein Fehler von $^1/_{100}$ Sek. entspricht ungefähr einem Richtungsfehler von 1°. Da der *Beginn* der Störung oft nicht scharf ist, wurde daher bei der Messung des Zeitunterschiedes von der auf S. 303 beschriebenen Ähnlichkeit der Schallkurven Gebrauch gemacht: In der Regel konnten auf *einem* Diagramm 2, manchmal 4 oder 5 „homologe Punkte“ erkannt und zur Messung verwandt werden.[1]) Dabei stimmten diese verschiedenen Zeitdifferenzen meist auf 1—3 Tausendstel Sek. überein, auch wenn etwa der beobachtete Wert der Differenz von dem berechneten um 4—6 Tausendstel abwich. Manchmal ergaben mehrere am Anfang des Diagrammes gelegene homologe Punkte einen anderen Wert wie andere, weit zurückgelegene. Die Vermutung, daß für die ersteren der Wind in größerer Höhe maßgebend sei als für die letzteren, konnte jedoch nicht bewiesen werden.

1) Vgl. das typische Diagramm in der Zeitschr. f. Instrumentenkunde, a. a. O.

Die Versuche zeigten, daß diese Methode in ebenem Gelände und bei großer Erfahrung in der Beurteilung der Knallkurven recht genau arbeitet: So wurde mit der Anordnung mit *drei* Mikrophonen ein Fehler der Karte aufgefunden, der die Richtung um 30′ fälschte. Die Fehler des Einzelversuches betrugen bei mäßigem Winde etwa 0,003 Sek. entsprechend 20′, bei starkem Wind wuchsen sie etwa auf das Doppelte.

Wenn sich dagegen die Meßbasis in einem Tal zwischen hohen Bergen befindet, kann die Schallrichtung unter Umständen um mehrere Grade falsch gemessen werden. Homologe Punkte der Schallkurven der benachbarten Meßstellen entsprachen hier einen Schallstrahl, der dem Tale entlang gelaufen ist, obwohl dieser Weg weiter ist: Von zwei Richtungsanordnungen bei den Gebirgsversuchen ergab die eine einen fast konstanten Fehler von 11°, die andere von 3,5°.

VI. Zusammenfassung.

1. In unmittelbarer Nähe des Explosionsherdes breitet sich der Schall mit größerer Geschwindigkeit (bis 1150 m/sek gemessen) aus, die sich der normalen mit wachsender Entfernung asymptotisch nähert. Bei Explosionen von 3 kg Sprengstoff wird die normale Geschwindigkeit in längstens 100 m Abstand erreicht, bei Abschüssen mit 200 kg Ladung zeigte sich noch in 200 m Entfernung vom Geschütz merkliche Überschallgeschwindigkeit.

2. Die Schallgeschwindigkeit von Knallen in der freien Atmosphäre ergab sich, reduziert auf 0° und trockene Luft, zu

$$330{,}8 \pm 0{,}1 \text{ m/sek},$$

also um 0,7 m/sek., d. h. 2 Promille kleiner als der theoretische Wert 331,5, während der mit Tönen in geschlossenen Röhren gefundene Wert im Mittel 331,8 beträgt.

3. Nebel hat keinen Einfluß auf die Schallgeschwindigkeit.

4. Bisweilen treten in größerem Abstand von der Schallquelle sekundäre Schallstrahlen auf, die mit dem Winde dem primären Strahl um 0,1—0,3 Sek. voreilen, bei Gegenwind um 0,1—0,2 Sek. später kommen.

5. Die Krümmung der mit dem Winde laufenden Schallstrahlen konnte experimentell durch die Voreilung des Schalles

mit wachsender Entfernung und durch die schräge Richtung der einfallenden Strahlen nachgewiesen werden. Bei regelmäßigen Windgradienten stimmen die nach dem Fermatschen Satz berechneten Schallzeiten mit den beobachteten bei Schallwegen von mehreren km Länge genauer als auf 0,1 Sek. überein.

6. Die Seitenrichtung, aus welcher ein Knall kommt, kann durch geeignete Anordnung in ebenem Versuchsgelände bis auf etwa 30′ genau bestimmt werden.

München, Breslau, Juni 1921.

(Eingegangen 20. Juni 1921.)

2. *Die Struktur tropfbar-flüssiger Mischkristalle;* *von O. Lehmann.*

Den wunderbaren Strukturbildungen und Kraftwirkungen bei flüssigen Kristallen[1]) steht die deduktive Physik ebenso ratlos gegenüber, wie den ihnen in mancher Hinsicht ähnlichen Strukturbildungen und Kraftwirkungen bei Lebewesen. Bis jetzt hat sich die theoretische Physik darauf beschränkt, Versuche zu machen, die Möglichkeit der Existenz kristallinischer Flüssigkeiten aus den bestehenden Atomtheorien im allgemeinen abzuleiten[2]); die zahlreichen auffälligen einzelnen Tatsachen blieben dagegen unberücksichtigt. Merkwürdigerweise stößt aber selbst die induktive Physik, welche lediglich diese Tatsachen möglichst exakt experimentell feststellen will, da und dort auf unüberwindliche Schwierigkeiten.

Ein Fall dieser Art ist die Ermittlung der Struktur freischwebender Tropfen kristallinischer Flüssigkeiten, welche Spuren fremder Stoffe gelöst enthalten, der „tropfbar-flüssigen Mischkristalle".

Da solche Kristalltropfen, wenn auch chemisch durchaus gleichmäßig beschaffen, physikalisch nicht homogen sind (keine Raumgitterstruktur besitzen), lassen sich die bei festen Kristallen üblichen Untersuchungsmethoden zwischen gekreuzten Nicols im parallelen oder konvergenten Licht und die Durchleuchtung mit Röntgenstrahlen zur Feststellung der Struktur im allgemeinen nicht gebrauchen. Ausgezeichnete Dienste leistet dagegen, wie ich fand, die Prüfung des *Dichroismus* bei Betrachtung zwischen *parallelen Nicols.*

---

1) Vgl. meine zusammenfassenden Darstellungen: Die Lehre von den flüssigen Kristallen, München, J. F. Bergmann 1918 u. Die flüssigen Kristalle und ihr scheinbares Leben, dargestellt in einem Kinofilm, Leipzig, Leopold Voss 1921.

2) Vgl. C. W. Oseen, K. Svenska Akad. Handlingar 61. Nr. 16. 1921.

Sie gründet sich auf einen bisher unbekannten Satz der Kristalloptik, auf welchen ich schon bei meinen ersten Beobachtungen über Kristalltropfen aufmerksam wurde[1]), der so ausgesprochen werden kann: *„Bei unten eingeschaltetem Nicol erhält man ein Bild der Struktur der Unterseite des Präparats, bei oben eingeschaltetem ein Bild der Oberseite, bei parallelen Nicols eine Übereinanderlagerung der Bilder von Unter- und Oberseite.“*[2]) Unter „Struktur“ ist dabei zu verstehen die Lage der *Richtungen stärkster Lichtabsorption*, d. h. derjenigen Richtungen der elektrischen Kraft (der Schwingungsebene, kurzen Nicoldiagonale), bei welchen polarisiertes Licht am stärksten absorbiert wird, die Färbung im polarisierten Licht somit am dunkelsten erscheint. Auch für das kleinste Teilchen, für ein einzelnes Molekül[3]), gibt es eine solche ausgezeichnete Richtung, die man als *Achse des Moleküls* bezeichnen mag. Die Feststellung des dichroitischen Verhaltens ermöglicht also für alle Stellen der Oberfläche die Richtung dieser Molekülachsen zu ermitteln, und da ein wachsender Kristalltropfen durch Anlagerung immer neuer Oberflächenschichten entsteht, gewinnt man so wenigstens annähernd auch ein Bild der Anordnung der Molekülachsen im Innern des Tropfens.

Um nacheinander die verschiedenen Oberflächenstellen untersuchen zu können, eignet sich am besten der *Kapillar-*

---

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 2. S. 667. 1900; 51. S. 378. 1916; Phys. Zeitschr. 19. S. 98. 1918; Ch. Mauguin, Compt. rend. 151. S. 1141. 1910. Vgl. auch O. L., Die neue Welt d. fl. Kr. S. 222, Anm. 2 (1909).

2) Der Satz gilt natürlich auch für feste Kristalle, nur tritt er bei den regelmäßigen festen Kristallen nicht auffällig hervor, da bei solchen die Struktur von Unter- und Oberseite nicht verschieden ist. Anders wohl bei verdrillten Kristallen, von welchen man ein Modell herstellen könnte durch wendeltreppenartige Übereinanderschichtung dünner Lamellen. Es scheint aber nötig zu sein, daß diese Lamellen nur molekulare Dicke haben und durch Kohäsion fest verbunden sind, denn bei zwei einfach kreuzweise übereinandergelegten weißgelb dichroitischen, tafelförmigen Kristallen von Paraazophenetol beispielsweise beobachtet man die Erscheinung nicht.

3) Nach meiner Theorie der molekularen (physikalischen) Isomerie sind diese Komplexe von chemischen Molekülen (Zeitschr. f. Kristall. 8. S. 37. 1877; Molekularphysik 2. S. 413. 444. 1889; Zeitschr. f. phys. Chem. 71. S. 355. 1910; Die neue Welt d. fl. Krist. 1911. S. 89; Ann. d. Phys. 61. S. 505. 1920).

rotator.[1]) Bei der im folgenden gebrauchten Form hat die Kapillare einen äußeren Durchmesser von 0,9 mm, einen inneren von höchstens 0,3 mm. Er darf nicht größer sein, da sich sonst störende Wirbelbewegungen infolge von Temperaturdifferenzen in den Tropfen einstellen. Um die Röhre zu füllen, wird eine kleine Menge des Präparats auf einem Objektträger (aus Tempaxglas von Schott in Jena) geschmolzen und das Ende der Kapillare hineingebracht, so daß letztere auf dem Objektträger aufliegt und durch die sie umfließende Schmelze warm gehalten wird. Durch Kapillarwirkung füllt sie sich leicht, wenn man sie mehrmals hin und her zieht (so daß sie sich auf größere Länge erwärmt) und immer wieder mit dem Ende in die Schmelze eintaucht.

Das kurze drehbare Stück Messingkapillare von 0,9 mm lichter Weite, in welcher die Glaskapillare befestigt wird, ist mit einer 2 cm langen *Kurbel* versehen. Um diese, ohne anzustoßen, drehen zu können, wird der drehbare Objekttisch, auf welchem der Rahmen des Kapillarrotators durch zwei unten angebrachte Federn festgehalten wird, durch Einschaltung eines Zwischenstückes in die erforderliche Höhe gebracht.

Die Befestigung der Glaskapillare in der Messingkapillare ist eine federnde, so daß erstere *während der Beobachtung leicht hin und her geschoben werden kann*, um eine passende Stelle aussuchen zu können, und sich auch leicht ganz herausziehen und *durch eine andere ersetzen* läßt. Wesentlich ist dabei, daß sie immer *genau zentriert* bleibt, da sonst bei deren Drehung fortwährend die Einstellung geändert werden müßte. Dies wird dadurch erreicht, daß, falls der Durchmesser kleiner als 0,9 mm ist, am Anfang und Ende genau passende Büchsen angebracht werden, durch welche sie eine sichere Führung erhält. Die zur Befestigung dienende der Kurbel parallele Feder ist an der Kurbel befestigt und ragt mit dem freien Ende so weit darüber hinaus, daß sie leicht abgehoben werden kann, falls eine neue Röhre eingesetzt werden soll. Damit sie direkt auf die Glaskapillare drücken kann, sind die Nabe der Kurbel und die Messingkapillare entsprechend eingeschnitten.

---

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 51. S. 360. 1916; Fig. 9 u. 10.

Zum Bedecken der Kapillare, welche dicht an der Oberseite eines Tempaxobjektträgers aufgelegt ist, dient ein flaches Uhrglas (die konkave Seite nach oben gerichtet). Es liegt auf einem entsprechend ausgedrehten, auf den Objektträger durch zwei Federn angedrückten Messingring, welcher zum Durchlaß der Kapillare mit zwei sich gegenüberstehenden Öffnungen von 0,9 mm möglichst nahe der Unterseite versehen ist. Der Innenraum desselben wird mit hellem, wasserfreiem Mineralöl gefüllt. Um davon möglichst wenig zu gebrauchen, werden zu beiden Seiten der Kapillare noch zwei messingene Segmente eingelegt, welche den Raum tunlichst ausfüllen. Sollte sich nach Einbringen des Öles und Aufbringen des Uhrglases noch eine Luftblase vorfinden, so kann dieselbe durch einseitiges Aufheben des Uhrglases leicht entfernt werden. Infolge der Kapillarwirkung am Rande des Uhrglases hält sich das Öl tagelang ohne auszufließen, obschon keine Dichtungen vorhanden sind. Es ist möglich, bei ungleichmäßiger Mischung in dem kurzen Stück, um welches sich die Kapillare verschieben läßt, alle Übergänge von fast reinen Tropfen bis zu solchen mit maximaler Beimischung und deshalb stark verdrehter Struktur zu beobachten; ferner Übergänge von solchen Tropfen, welche mehr oder weniger dem Glase anliegen bis zu völlig freischwebenden. Nur letztere sind natürlich genau kugelrund, die ersteren mehr oder minder lange Zylinder mit kugeligen Enden.

Solche kurze zylindrische flüssige Säulen von kristallinisch-flüssigem Parazoxyphenetol mit sehr wenig Piperin als Lösungsmittel können erzwungen homogene Struktur haben, d. h. sie verhalten sich hinsichtlich des Dichroismus wie regelmäßige feste Kristalle.[1]) Beim Drehen der Kapillare im polarisierten Licht wird bei jeder Umdrehung die Farbe zweimal gelb und zweimal weiß. Man muß hieraus schließen, daß ihre (anisotropen) Moleküle parallel sind, wenn auch kein Grund vorliegt, anzunehmen, sie befänden sich in den Ecken eines Raumgitters wie die fester Kristalle.[2])

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 51. S. 361. 1916.

2) Versuche mit Röntgenstrahlen bei *erzwungen homogenen* (*nicht angeschmiegten*) *Schichten*, die hierüber Auskunft geben könnten, sind bisher nicht ausgeführt worden und werden wegen der Kleinheit der Objekte wohl überhaupt unausführbar sein. (Vgl. Anmerk. 2 auf S. 343.)

Was würde nun hinsichtlich der Molekularstruktur geschehen, wenn die kristallinisch-flüssige Masse vom Glase abgelöst und rings von Mutterlauge umgeben wird, so daß nur noch die Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenzfläche die Orientierung der Moleküle beeinflussen kann?

Die äußere Gestalt muß natürlich wie bei jedem anderen freischwebenden Flüssigkeitstropfen eine Kugel werden; die parallele Anordnung der Moleküle kann dabei aber schon aus Symmetriegründen unmöglich erhalten bleiben. Würde man die Mutterlauge durch Luft oder den leeren Raum ersetzen, wodurch die Oberflächenspannung bedeutend größer würde, so müßte erfahrungsgemäß Anschmiegung der Molekülblättchen an die Oberfläche eintreten[1]); die Molekülachsen würden radial gerichtet und die Struktur des Tropfens würde der eines Sphärokristalls ähnlich sein müssen. Bei der schwächeren Oberflächenspannung an der Grenze gegen Mutterlauge gruppieren sich nun in Wirklichkeit die Moleküle symmetrisch um einen Durchmesser des Tropfens; denn an dessen Endpunkten sieht man im polarisierten Licht gelbe und weiße Quadranten auftreten[2]) und zwar so, daß, falls die elektrische Kraft der Lichtwellen (die kurze Nicoldiagonale) von links nach rechts gerichtet ist, auch die gelben Quadranten diese Richtung haben. Diese ist somit die Richtung stärkster Lichtabsorption, d. h. die Richtung der Molekülachsen (Fig. 1).

Könnte man annehmen, wie aus verschiedenen Gründen wahrscheinlich ist[3]), die Moleküle seien blättchenförmig und die Molekülachsen seien die Normalen der Blättchenebenen, so wären die Blättchen also in konzentrischen Kreisen um die Symmetrieachse des Tropfens gruppiert (Fig. 2). Bewirkt man durch Abkühlung Vergrößerung des Tropfens, bis derselbe mit der Wandung der Kapillare in Berührung kommt, so macht sich die Adsorptionskraft des Glases in der Weise geltend, daß Kontraktion eines der beiden (z. B. des gelben) Quadrantenpaares zu schmalen Streifen (Spurstreifen) eintritt, wobei dann

1) O. Lehmann, Die Lehre von den flüssigen Kristallen. S. 302, 455. 1918.

2) Derselbe, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1911. Nr. 22. Taf. 6. Fig. 51—53.

3) Derselbe, Phys. Zeitschr. 15. S. 620. 1914.

der Durchmesser, welcher die Achse der Molekularanordnung bildet, als „behofter Faden“ sehr deutlich hervortritt.[1]) Wären die gelben Quadranten parallel zur Röhre, so erschiene also ein derartiger Tropfen bei parallelen Nicols von einem ebenso gerichteten gelben Ring umgeben, welcher an zwei gegenüberstehenden Stellen, den Enden der Symmetrieachse, zu Punkten

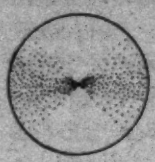


Fig. 1.

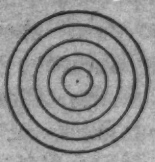


Fig. 2.

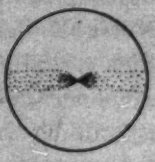


Fig. 3.

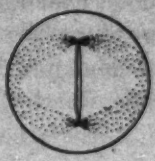


Fig. 4.

Fig. 5.

Fig. 6.

Fig. 7.

eingeschnürt ist, und dort infolge von Lichtbrechung graue bis schwarze Schattierung zeigt. Fig. 3 stellt einen solchen Tropfen in erster Hauptlage dar, d. h. bei senkrecht stehender Symmetrieachse, wobei diese zum Punkt (Kernpunkt) verkürzt erscheint. Dreht man den Tropfen durch Drehung der Kapillare, also um eine von links nach rechts gerichtete Achse (Fig. 4) bis zum Übergang in die zweite Hauptlage, so wird aus dem Punkt von Fig. 3 ein immer länger werdender Strich, einem durchsichtigen Stäbchen vergleichbar, welches in der zweiten Hauptlage (Fig. 5) bis an den Umfang reicht. Bei Weiterdrehung erfolgt dann wieder Verkürzung bis zum Punkt usw. Ist nur der untere Nicol eingeschaltet, so fehlt die obere Hälfte des Ringes (Fig. 6); umgekehrt die untere (Fig. 7), falls nur der obere Nicol vorhanden ist.

Der gelbe Ring hat ganz die Eigenschaften eines „Spurstreifens“[2]) und erscheint natürlich weiß auf gelbem Grund, wenn das Präparat um 90° gedreht wird.

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 52. S. 748. 1917; Die Lehre v. d. fl. Kristallen 1918. S. 422.

2) Derselbe, Ann. d. Phys. 52. S. 445. 1917.

Bei Zumischung von etwas Paraazoxyphenetol tritt Verdrehung der Quadrantenpaare ein gemäß Fig. 8, falls das Nicolsche Prisma über dem Präparat eingeschaltet ist, wie Fig. 9 bei Einschaltung auf der Unterseite. Bei parallelen Nicols erhält man natürlich Übereinanderlagerung beider Bilder, also in der Mitte ein gelbgraues oder schwarzes Kreuz (Fig. 10).

Die Gesamtverdrehung ist bei diesen Figuren in der Mitte zu 90°, am Rande zu 0° angenommen, d. h. die Mitte der Oberseite ist gemäß Fig. 11 um 45° gegen die Mittelebene nach rechts gedreht, die der Unterseite gemäß Fig. 12 ebensoviel nach links.

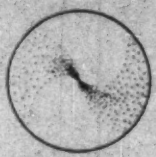


Fig. 8.

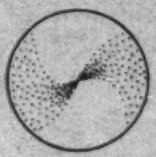


Fig. 9.

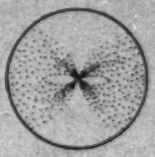


Fig. 10.

Fig. 11.

Fig. 12.

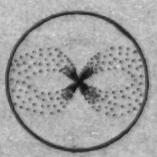


Fig. 13.

Bei Zumischung von Cholesterylbenzoat statt Paraazoxyphenetol gilt Fig. 8 für Einschaltung des Nicols auf der Unterseite, Fig. 9 für die Oberseite. Den Figg. 8 u. 9 entsprechen die Strukturen Fig. 11 u. 12 (statt Fig. 2).

Bei Abkühlung bis zur Kontraktion der Quadranten zum Spurstreifen ist Fig. 10 durch Fig. 13 zu ersetzen.[1])

Die Strukturen von Unter- und Oberseite sind natürlich nun nicht mehr so regelmäßig wie Fig. 11 u. 12, sondern entsprechend verzerrt. Man erhält ein deutliches Bild davon, wenn man, wie bei den Figg. 3—5, den Tropfen durch Rotation der Kapillare um eine horizontale Achse dreht, wobei im Fall der Beimischung von Cholesterylbenzoat die aufeinanderfolgenden Ansichten die in Fig. 14 a—h dargestellten sind. Der besseren Übersichtlichkeit wegen ist dabei ein auf der

1) Der Einfachheit halber ist wie bei Fig. 3—5 angenommen, der Tropfen sei ganz von Glas umgeben.

oberen Seite liegender Kernpunkt durch einen schwarzen, ein auf der Unterseite liegender durch einen weißen Punkt dargestellt.

Denkt man sich den Tropfen wachsend, so werden sich konzentrische Schichten von gleicher Struktur anlagern, annähernd wird deshalb auch die innere Struktur der aus dem Dichroismus zu erschließenden Oberflächenstruktur entsprechen müssen. Bemerkenswert ist, daß sie, trotz ihrer Kompliziertheit, keine besonders auffällige Brechung der Lichtstrahlen bedingt; die durch den Tropfen hindurch betrachtete Struktur

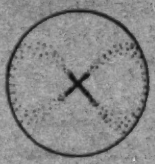


Fig. 14a.

Fig. 14b.

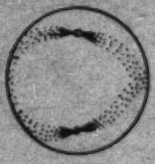


Fig. 14c.

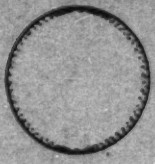


Fig. 14d.

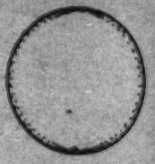


Fig. 14e.

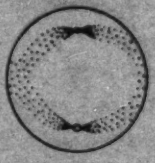


Fig. 14f.

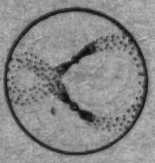


Fig. 14g.

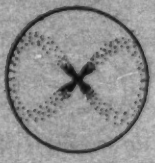


Fig. 14h.

der Unterseite weicht nämlich nicht erheblich ab von der der Oberseite. Auch fremde Partikelchen, die in dem Tropfen eingeschlossen sind, erscheinen kaum verzerrt, wie man besonders gut erkennt beim Erhitzen bis nahe zum Übergang in die isotrope Schmelze, insofern sich dann in den Tropfen zahlreiche Einschlüsse der letzteren bilden (inneres Schmelzen[1]) in Form kugelrunder Tröpfchen, die bei Rotation der Kapillare ihr Aussehen nicht merklich ändern, wenn sie auch tatsächlich bald etwas ellipsoidisch verlängert oder zusammengedrückt oder infolge der Doppelbrechung verdoppelt erscheinen. Eine genaue, auf Grund der, wie angegeben, annähernd ermittelten inneren Struktur durchgeführte Berechnung der Lichtbrechung würde vermutlich zu gleichem Ergebnis führen.

Demnach sollte man erwarten, daß der die Kernpunkte auf Ober- und Unterseite (die schwarzen und weißen Punkte in

1) O. Lehmann, Die Lehre v. d. fl. Krist. 1918. S. 344.

den Figg. 14 a—h) verbindende behofte Faden bei der Drehung ganz ebenso wie bei den Figg. 3—5 sich allmählich bis zum Durchmesser verlängern und dann wieder zum Punkt verkürzen würde, zumal wenn man, wie ich es bisher getan habe[1]), annimmt, der behofte Faden sei in Wirklichkeit auch eine Art Einschluß, nämlich ein Gebiet isotroper Materie, welche, obschon aus den gleichen Molekülen bestehend wie die umgebende anisotrope, keine Doppelbrechung zeigt und einen Brechungsindex besitzt, der annähernd gleich dem kleineren der doppeltbrechenden Masse ist. Die konzentrische Anordnung der Moleküle um die Kernpunkte dürfte die molekulare Richtkraft hindern, irgendwelche regelmäßige Anordnung herbeizuführen.[2])

Für diese Auffassung spricht, daß bei unten eingeschaltetem Nicol (wahrscheinlich weil die Grenzfläche zwischen isotropem und anisotropem Gebiet polarisierend wirkt), besser bei gekreuzten oder parallelen Nicols, die zugespitzten Enden eines behoften Fadens einander sehr naheliegende *Interferenzfarbenstreifen* ähnlich einem Gipskeil zeigen, welche den Fäden ein geripptes oder stufenförmiges Aussehen verleihen. Sie erklären sich dadurch, daß die Fäden von einer keilförmigen anisotropen Schicht begrenzt sind; denn ganz ähnliche, zuweilen elliptische oder kreisförmige Interferenzstreifen kann man bei kleinen kugelförmigen isotropen Tröpfchen beobachten, wie sie sich bei stärkerer Erwärmung durch inneres Schmelzen bilden, falls sie der Oberfläche genügend nahe sind. Es handelt sich hier um eine konkave linsenförmige anisotrope Schicht wie bei Newtonschen Ringen. Da die Doppelbrechung der anisotropen Flüssigkeit bekannt ist, könnte man anscheinend aus dem Abstand der Interferenzstreifen geradezu den Keilwinkel des behoften Fadens berechnen.

---

1) O. Lehmann, Flüssige Kristalle u. ihr scheinb. Leben. Leipzig 1920. S. 48.

2) Das Wesen der molekularen Richtkraft ist zurzeit noch unerforscht. Meine frühere Annahme, es handle sich um magnetische Kräfte kreisender Elektronen (Die neue Welt der flüssigen Kristalle. Leipzig 1900, S. 351 u. ff.) führt zu der Folgerung, es müßten sich an einzelnen Stellen der flüssigen Kristalle Magnetpole nachweisen lassen, welche mit der Erfahrung nicht übereinstimmt. Die Annahme elektrischer Dipole trifft auf ähnliche Schwierigkeiten (vgl. S. 343).

Im übrigen ist aber das Verhalten des letzteren bei Drehung des Tropfens ein so merkwürdiges, daß die stärksten Bedenken gegen obige Auffassung geltend gemacht werden können. Der Deutlichkeit halber habe ich in den Figg. 15 a—h, welche dieses Verhalten darstellen, die in den Figg. 14 a—h gezeichneten Spurstreifen bis auf die schwarzen und weißen Kernpunkte, welche zugleich die Endpunkte des behoften Fadens sind, weggelassen und nur letzteren allein als Doppellinie gezeichnet, wie er erscheint, wenn die Polarisationsebene des

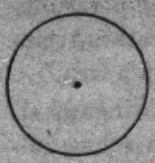


Fig. 15a.

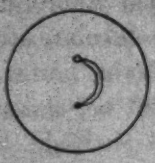


Fig. 15b.

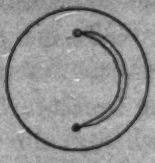


Fig. 15c.

Fig. 15d.

Fig. 15e.

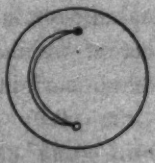


Fig. 15f.

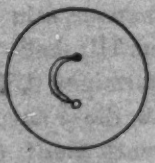


Fig. 15g.

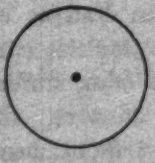


Fig. 15h.

Lichtes solche Lage hat, daß der Grund weiß gefärbt ist. Die Figg. 15 a—h entsprechen einer Drehung der Kapillare im Sinne des Uhrzeigers um 180°, ausgehend von der ersten Hauptlage des Tropfens, bis wieder solche erreicht ist, wenn auch bei umgekehrter Stellung des Tropfens.

Wie man sieht, bleibt der behofte Faden bei der Drehung nicht wie bei Figg. 3—5 eine gerade Linie, sondern er *biegt sich nach rechts zu einem Kreisbogen*, der bei einer Drehung um 90°, d. h. wenn die zweite Hauptlage des Tropfens erreicht ist, gerade mit dem Umfang zusammenfällt (Fig. 15 d). Eine minimale Weiterdrehung genügt, ihn auf der entgegengesetzten Seite des Umfangs erscheinen zu lassen (Fig. 15 c), worauf er wieder wie bisher von links nach rechts wandert, der scheinbaren Annäherung der Kernpunkte entsprechend zusammenschrumpfend bis er, falls die erste Hauptlage erreicht ist, sich wieder zu einem Punkt zusammengezogen hat (Fig. 14 h).

Daß der gebogene Faden kein reales Gebilde sein kann, sondern nur eine optische Täuschung, geht ohne weiteres daraus hervor, daß, wenn man den Tropfen nicht wie bei Fig. 15 um eine horizontale Achse dreht, sondern um die Verbindungslinie der beiden Kernpunkte, *keinerlei Änderung des Anblicks eintritt.* Ist also z. B. der Tropfen in der Stellung Fig. 15b so in der Kapillare orientiert, daß die durch den schwarzen und den weißen Punkt gehende Gerade der Rohrachse parallel ist, so behält beim Drehen der Kapillare der bogenförmige Faden seine Krümmung und Lage vollkommen bei. Gleiches gilt für jede andere der Figg. 15. Wäre der Faden ein wirkliches Gebilde, so müßte er sich mit dem Tropfen drehen, also abwechselnd nach der einen und anderen Seite gekrümmt erscheinen.

Bei Drehung in Stellung Fig. 15d oder 15e um eine vertikale Achse bleibt der am Umfang liegende Faden ebenso ganz unverändert da, wo er war, während er als wirklicher Bogen im Sinne der Rotation sich mitbewegen müßte, sich verflachend bis zur Mitte, wo er als gerade Linie erscheinen müßte, sodann sich entgegengesetzt krümmend, bis zum Zusammenfallen mit dem Umfang auf der anderen Seite.

In auffälligstem Gegensatz steht dieses Verhalten zu dem bei Drehung um die horizontale Achse, wobei, wie bemerkt, eine minimale Drehung ein Umspringen des Bogens aus der Stellung Fig. 15d in die Stellung Fig. 15e bewirkt. *Im Moment des Umspringens können sogar beide Bögen gleichzeitig auftreten,* doch verschwindet der eine beim Weiterdrehen sofort in seiner ganzen Ausdehnung, falls nicht der Tropfen unsymmetrisch ist.

Bei zylindrischen Tropfen wie Fig. 16a u. b kann sich der behofte Faden *außerordentlich stark verlängern,* eventuell, wie gezeichnet, einseitig, was sich ebenfalls nicht mit der Annahme realer Existenz vereinigen läßt.

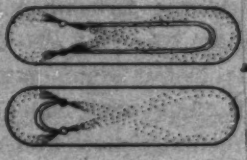


Fig. 16.

Erfolgt die Drehung der Kapillare (statt wie bei Fig. 15 im Sinne) entgegengesetzt wie der Uhrzeiger, so wird die Reihe der Bilder von Fig. 15 in umgekehrter Folge durchlaufen, d. h. Fig. 15h ist der Anfang und Fig. 15a das Ende. Wird statt

Cholesterylbenzoat Abietinsäure dem Tropfen beigemischt, so entspricht die letztere Reihenfolge der Drehung im Sinne des Uhrzeigers, während die Reihenfolge Fig. 15a—h der Drehung entgegen dem Uhrzeiger entspricht. In allen Fällen hat man es also mit einer Verschiebung des behoften Fadens zu tun, welche erinnert an die *Verschiebung der Gewindgänge einer Schraube beim Drehen derselben um die Achse*, da die Richtung der Verschiebung die entgegengesetzte wird, wenn man entgegengesetzt dreht und ebenso, wenn man die Rechtsschraube durch eine Linksschraube ersetzt, was dem Wechsel der beigemischten Substanz entspräche.

Da die Enden des behoften Fadens die Kernpunkte auf der Oberfläche sind und der Tropfen durch Anlagerung konzentrischer Schichten von annähernd gleicher Struktur wächst, müßte der behofte Faden eigentlich der geometrische Ort der Kernpunkte aller dieser Schichten sein, also ein reales Gebilde, ebenso wie wenn man ihn sich vorstellt als einen Faden isotroper Flüssigkeit, bestehend aus regellos gelagerten anisotropen Molekülen. Das beschriebene Verhalten steht aber damit durchaus nicht im Einklang; es kann sich danach nur um ein Scheingebilde (eine optische Täuschung) handeln, die durch eine von dem Zusatz abhängige Schraubenstruktur des Mischkristalltropfens bedingt ist, ohne daß sich aber angeben läßt, wie diese Schraubenstruktur, die jedenfalls von der aus dem Dichroismus erschlossenen völlig verschieden sein müßte, beschaffen wäre.

Wie angegeben, verhält sich der behofte Faden wie ein Gebiet isotroper Masse, deren Brechungsindex etwa gleich dem kleineren Brechungsindex der umgebenden doppelbrechenden Masse ist. Hat also das polarisierende Nicolsche Prisma nicht, wie bisher angenommen, solche Lage, daß die Hauptmasse des Tropfens weiß erscheint, d. h. daß der kleinere der beiden Brechungsquotienten in Betracht kommt, sondern die um 90° gedrehte Stellung, so *wirkt der behofte Faden wie eine Konkavlinse* und bewirkt eine kräftige Lichtzerstreuung in seiner Nähe, welche *dunkle Schattierung* und speziell das fast schwarze Aussehen der Spitzen der gelben Quadranten in erster Hauptlage bedingt. Im natürlichen Licht, welches aus zwei zueinander senkrecht polarisierten Strahlen zusammengesetzt gedacht werden

kann, erhält man eine Übereinanderlagerung von weißen und gelben Quadranten, der Tropfen erscheint gleichmäßig gelblichweiß und die nun grauen Spitzen der Quadranten vereinigen sich zu einem grauen den Kernpunkt umgebenden Hof. Das Licht, welches aus diesem weggebrochen ist, sammelt sich in einer ringförmigen, den grauen Hof umgebenden *Brennlinie*, wie Fig. 17a andeutet. Dreht man die Kapillare im Sinne des Uhrzeigers, so wandert (Cholesterylbenzoat als Beimischung angenommen) die Brennlinie unter entsprechender Gestaltänderung, wie der behofte Faden ebenfalls von links nach rechts wie die Figg. 17a—h schematisch veranschaulichen, bei welchen der

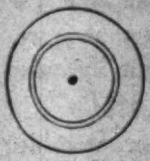


Fig. 17a.

Fig. 17b.

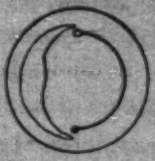


Fig. 17c.

Fig. 17d.

Fig. 17e.

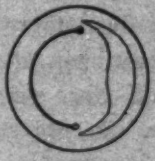


Fig. 17f.

Fig. 17g.

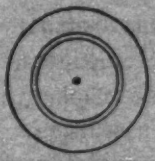


Fig. 17h.

Faden nur durch eine einfache schwarze Linie angedeutet ist. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Brennlinie ist, wie man sieht, nur halb so groß wie die des Fadens.[1])

Bei zylindrischen Tropfen brauchen natürlich die beiden Kernpunkte nicht wie bei Fig. 16 übereinander zu liegen. Beispielsweise zeigen die Figg. 18a—d einen solchen Tropfen in vier je um 90° gegeneinander gedrehten Stellungen. In den Stellungen a und c sind die beiden Kernpunkte in der Ebene

1) Ich habe versucht, die in den Figg. 15a—h dargestellten Veränderungen der Ansicht eines Kristalltropfens bei Rotation um eine Achse quer zur Symmetrieachse durch einen Kinematographenfilm noch besser zu verdeutlichen. Der Film sollte unter Leitung von Hrn. Dr. F. Köhler in den Werkstätten der Universumfilm-A.-G. Kulturabteilung, Berlin W 9, Cöthener Straße 43, fertiggestellt werden. Der erheblichen Kosten wegen ist dies bisher nicht geschehen.

der Zeichnung und erscheinen deshalb gleichzeitig durch *zwei* Fäden verbunden, von welchen bei einer minimalen Drehung im einen oder anderen Sinne der eine bzw. andere verschwindet,

Fig. 18a. Fig. 18b. Fig. 18c. Fig. 18d.

ebenso wie dies oben von den Bogen in Fig. 15d und e gesagt wurde. Sind die beiden Kernpunkte in der Mitte der Endflächen, so bleiben die Fäden bei Rotation um die Zylinderachse stehen, d. h. sie verhalten sich gar nicht wie Fäden, sondern etwa so, wie wenn sie die Umrisse einer mit dem Zylinder konaxialen Spindel wären (Fig. 19).

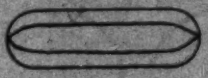


Fig. 19.

Bei den bisher betrachteten Tropfen befanden sich die beiden Kernpunkte auf entgegengesetzten Seiten, wie es zutrifft für sehr geringe Mengen des fremden Zusatzes (Abietinsäure bzw. Cholesterylbenzoat). Vergrößerung des letzteren kann, wie schon früher eingehend beschrieben, bewirken, daß beide auf dieselbe Seite rücken, wie wenn sich der sie verbindende Faden biegen würde.[1]) Ist der Faden nur ein Scheingebilde, so läßt sich erwarten, daß die Erscheinungen in Wirklichkeit verwickelter sind, als früher angenommen wurde und die neuen Beobachtungen bestätigen dies.[2])

In Fig. 20a ist ein kugelrunder Kristalltropfen (mit Cholesterylbenzoat) dargestellt, bei welchen beide Kernpunkte nebeneinander in der Mitte der Oberseite liegen. Wird derselbe um eine horizontale Achse sukzessive um je 45° entgegen dem Uhrzeigersinn im ganzen um 360° gedreht, so nimmt der anscheinend aus zwei spiraligen Teilen bestehende Faden die in den Figg. 20a—i gezeichneten Formen an.

Die feinen Doppellinien zwischen den stark ausgezogenen Fäden bedeuten die Brennlinien. Vergleicht man die Figg. 20a u. b, so zeigt sich wieder das Bestreben des Fadens, von rechts

---

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 52. S. 748. 1917.

2) Diejenigen bei zylindrischen Tropfen sind noch nicht abgeschlossen, ich gedenke dieselben später gesondert zu behandeln.

nach links zu wandern, wie bei einfachen Tropfen. Bei Fig. 20c ist er auf der linken Seite des Umfangs angelangt und erscheint gleichzeitig auf der rechten Seite, um nun abermals nach links zu wandern. In dem Momente, in welchem die beiden Kernpunkte in der horizontalen Ebene liegen (Fig. 20c u. g).

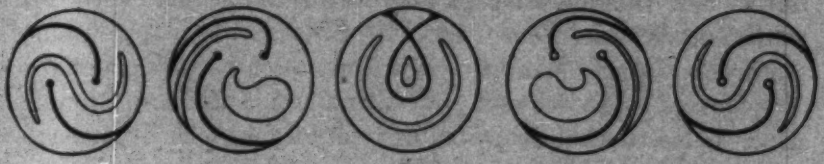


Fig. 20a. Fig. 20b. Fig. 20c. Fig. 20d. Fig. 20e.

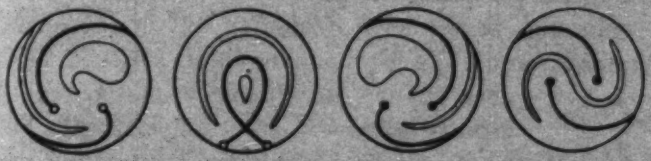


Fig. 20f. Fig. 20g. Fig. 20h. Fig. 20i.

gehen von jedem zwei Fäden aus, wie bei einfachen Tropfen, so daß sie durch einen gebogenen und windschief gedrehten Faden verbunden erscheinen. Die Schleife, welche dieser Faden bildet, *kann sich aber ganz von den Kernpunkten ablösen.* Dreht man den Tropfen in dieser Stellung um eine vertikale Achse, so verengt oder erweitert sich die Schleife je nach dem Sinne der Drehung, doch kommt es auch vor, daß sie unverändert bleibt, wie wenn sie der Umriß eines nach oben stark zugespitzten eiförmigen Körpers wäre. Die Ablösung der Schleifen von den Kernpunkten kann man besonders gut bei zylindrischen Tropfen beobachten, wie dies die Figg. 21a—c darstellen. Die Fig. 21b

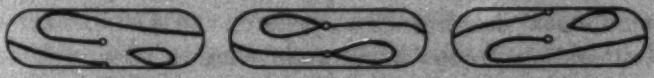


Fig. 21a. Fig. 21b. Fig. 21c.

entspricht der Fig. 20e, die Kernpunkte sind unten. In dieser Stellung sind beide Schleifen mit den Fäden an den Kernpunkten verbunden. Bei einer geringen Drehung um die Zylinderachse im einen oder andern Sinne tritt wie die Figg. 21a u. c zeigen, Ablösung der einen Schleife und Aufbiegung der andern

zu einem Bogen ein, es verschwindet also von den beiden von dem Kernpunkt ausgehenden Fäden der eine oder andere wie bei Fig. 15d u. e.

Vergrößerung der Menge des fremden Zusatzes erhöht die schraubenförmige Verdrehung der Struktur, welche nicht nur durch den Dichroismus, sondern auch durch das eben beschriebene Wandern der Fäden bei Rotation der Tropfen zum Ausdruck kommt. Man kann sich einen solchen stark gedrehten Tropfen aus einem schwach gedrehten durch Auflagerung immer neuer konzentrischer Schichten und darauf folgendes Zusammenschrumpfen hervorgehend denken. Die Schleife des Fadens in Fig. 20c stellt die erste Windung einer *Doppelschraube* dar. Indem man nun immer neue Schichten auf den Tropfen aufgelagert denkt, wobei die Kernpunkte ihren Abstand behalten, aber um den Mittelpunkt wandern, muß deren geometrischer Ort eine doppelgängige Schraubenlinie sein, welche die Fortsetzung der genannten ersten Windung bildet, wie Fig. 22 schematisch andeutet. Eine solche beobachtet man in der Tat. Ihre Enden auf der Oberfläche des Tropfens sind stets die Kernpunkte.

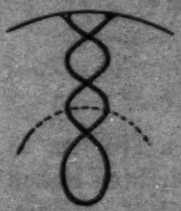


Fig. 22.

Die Fig. 23a zeigt einen stark verdrehten Tropfen in erster Hauptlage, d. h. in der Stellung, bei welcher die beiden Kernpunkte in der Mitte der Oberseite sich befinden, also die erwähnte doppelgängige Schraube als *kleiner Kreis* projiziert erscheint, dessen Durchmesser der Abstand der Kernpunkte ist. Dreht man die Kapillarröhre (und damit den Tropfen um eine horizontale Achse), entgegengesetzt der Richtung des Uhrzeigers, so stellt sich die doppelgängige Schraube schief und wird als solche immer deutlicher erkennbar. Die Spiralwindungen der Fig. 23a verlieren an Deutlichkeit und gehen allmählich in fast horizontale Gerade über, welche die Ränder einer scheinbar konzentrischen (zwiebelartigen) Schichtung des Tropfens bilden. Beträgt die Drehung nahezu 90°, so ist der Anblick der in Fig. 23b dargestellte. Die doppelgängige Schraube zeigt Bögen nach rechts, Spitzen nach links. Ist die Drehung genau 90° geworden, so ist die doppelgängige Spirale völlig verschwunden, man beobachtet nur noch Schleifen oder Schichten, welche ganz der Schleife von Fig. 20c ent-

sprechen. Läßt man einen in dieser Stellung befindlichen Tropfen um eine vertikale Achse rotieren, *so erweitern oder verengen sich die Schleifen* (Schichten) je nach dem Sinne der Drehung, d. h. die Spitzen wandern nach oben oder unten, die entgegengesetzten Bogen im entgegengesetzten Sinn und in der

Fig. 23a.

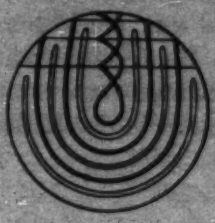


Fig. 23b.

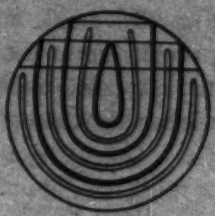


Fig. 23c.

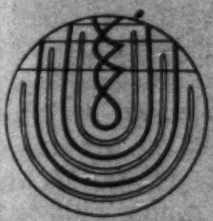


Fig. 23d.

Fig. 23e.

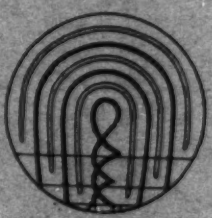


Fig. 23f.

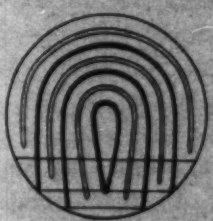


Fig. 23g.

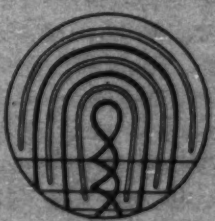


Fig. 23h.

Fig. 23i.

Mitte bilden sich fortgesetzt neue Schleifen oder die sich zusammenziehenden verschwinden daselbst. Auch hier hat man es also wieder mit einer Wanderung zu tun ähnlich dem Wandern der Windungen einer um ihre Achse sich drehenden Schraube, was auf schraubenförmige Struktur des Tropfens hinweist; es kann aber auch vorkommen, daß die Schichten bei der Drehung *vollkommen stehen bleiben*, wie wenn sie genaue Rotationskörper wären. Jedenfalls ist eine Auffassung der

Schleifen als fadenartiger Gebilde unmöglich. Ganz wie bei den einfachen Tropfen handelt es sich um eine optische Täuschung und die wahre Struktur des Tropfens ist auf diesem Wege ohne weiteres nicht zu ermitteln. Dreht man den Tropfen aus der Stellung Fig. 23c nur um ein Geringes weiter, so tritt sofort die doppelgängige Spirale wieder hervor, aber, wie Fig. 23d zeigt, sind nun die Bogen nach links, die Spitzen nach rechts gerichtet. Bei Weiterdrehung bis zu 90° kehrt sich die doppelgängige Spirale nach unten und erscheint schließlich wieder als kleiner Kreis in der Mitte (Fig. 23e). Die Spiral-

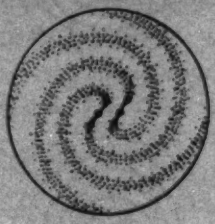


Fig. 24.

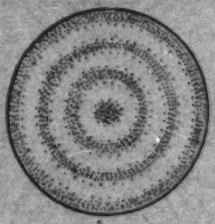


Fig. 25.

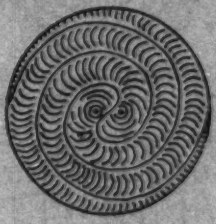


Fig. 26.

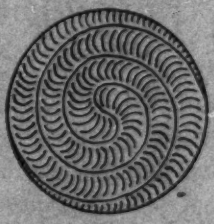


Fig. 27.

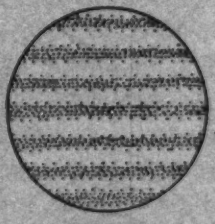


Fig. 28.

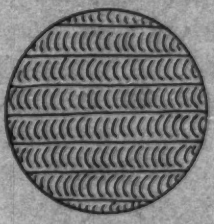


Fig. 29.

windungen, die von derselben ausgehen, verlaufen aber im entgegengesetzten Sinn wie die von Fig. 23a. Hiernach verstehen sich die weiteren Figg. 23f—i ohne weiteres; in Fig. 23i ist wieder die Anfangsstellung erreicht, die Drehung beträgt 360°.[1])

Um näheres über die Struktur zu erfahren, ist es notwendig, den Dichroismus der Tropfen zu beobachten, wobei wie eingangs dargelegt wurde, zu berücksichtigen ist, daß man bei oben eingeschaltetem Nicol die Struktur der Oberseite, bei unten eingeschaltetem die der Unterseite erhält. Das Ergebnis

1) Die Figuren sind des leichteren Verständnisses halber schematisiert. Das wirkliche Aussehen findet man dargestellt in Physik. Zeitschr. 12. S. 540. 1911. Taf. 7 u. 8.

ist ein verhältnismäßig einfaches. Der Anblick des Tropfens Fig. 23a bei oben eingeschaltetem Nicol ergibt ein gelbgraues Kreuz mit spiralig verbogenen Armen (Fig. 24), bei unten eingeschaltetem Nicol ein System gelbgrauer konzentrischer Ringe (Fig. 25). Hieraus ergibt sich die Lage der Molekülachsen auf der Oberseite gemäß Fig. 26, auf der Unterseite gemäß Fig. 27.

In der Stellung von Fig. 23c sieht man horizontale gelbgraue Bänder, wie Fig. 28 andeutet, woraus hervorgeht, daß in dieser Stellung die Oberflächenstruktur die in Fig. 29 dargestellte ist. Dies entspricht auch den Figg. 26 u. 27, deren Spiralwindungen natürlich ineinander übergehen und von der Seite betrachtet als parallele Bänder erscheinen müssen (wie bei Fig. 29), die nicht genau horizontal verlaufen, sondern etwas geneigt sind. Bei starker Verdrehung greifen die Schichten scheinbar, wie Fig. 30 zeigt, zwischen die Windungen der Doppelschraube, doch nur wenn letztere horizontal ist. Die Schraffierung durch die Spiralwindungen kann so fein sein, daß sie selbst bei der stärksten mikroskopischen Vergrößerung kaum mehr sichtbar ist. Beachtet man nun, daß auch ein solcher sehr stark verdrehter Tropfen aus einem schwach verdrehten Tropfen durch Auflagerung immer neuer konzentrischer Schichten hervorgehend gedacht werden kann und daß diese Schichten nach der Auflagerung ihre Struktur kaum ändern werden, so erhält man ein Bild der Struktur im ganzen Innern des Tropfens.

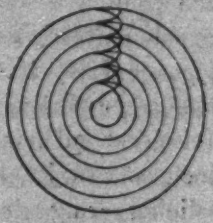


Fig. 30.

Es ist aber vorläufig nicht möglich, diese Struktur aus irgendeiner Molekulartheorie abzuleiten, oder auch nur aus derselben das Auftreten und Verhalten der behoften Fäden zu deduzieren, obschon die Erscheinungen durchaus gesetzmäßige und zuweilen sehr einfache sind. So kann z. B. bei zylindrischen Tropfen eine Längsschraffierung auftreten, die bei Drehung um die Längsachse *unverändert* bleibt (Fig. 31). Betrachtet man durch einen solchen Tropfen ein dunkles Partikelchen und verschiebt es quer zur Schraffierung, so erscheint es verbreitert und bei Annäherung an einen

Fig. 31.

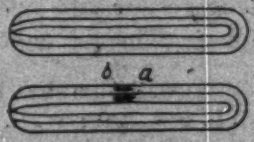


Fig. 32.

neuen Streifen verdoppelt gemäß Fig. 32 (a b), die Streifen wirken also wie Facettenlinsen, doch sind diese Ablenkungen so minimal, daß sie das Verhalten der Fäden nicht erklären können.

Das Auftreten solcher Schwierigkeiten der Auffassung, die durch fortgesetzte Studien zu beheben sein dürften, darf nicht dazu Veranlassung geben, die flüssigen Kristalle von dem Begriff der Kristalle auszuschließen, wie mehrfach versucht wurde. Man darf Kristalle nicht einfach definieren als Raumgitteranordnungen von Atomen; denn nach dieser Definition wäre z. B. eine durch ihr eigenes Gewicht, wenn auch nur äußerst wenig elastisch verbogene Glimmerlamelle kein Kristall mehr, da die Biegung die Raumgitterstruktur stört (wie sich durch Röntgenstrahlen nachweisen ließe). Selbst die Oberflächenspannung stört die Kristallstruktur. Beide Störungen ließen sich freilich beseitigen, indem man den Kristall in einer geeigneten Flüssigkeit frei schweben ließe. Allein ein stetig gebogener Kristall von Ammoniumnitrat[1]) oder ein ringförmig gewachsener Kristall von Orthoquecksilberditolyl[2]) haben auch freischwebend keine vollkommene Raumgitterstruktur und müssen doch notwendig als Kristalle bezeichnet werden, da die Biegung beliebig gering sein kann, somit stetige Übergänge zu regelmäßigen Kristallen möglich sind. Sphärokristalle, die durch Krümmung und Aufspalten eines normalen Kristalls beim Weiterwachsen entstehen[3]), sind bekannte Beispiele weitgehend gestörter Kristalle. Auch von diesen gibt es stetige Übergänge einerseits zu den regelmäßigen festen, andererseits zu den zähflüssigen Kristallen mit Fächerstraktur[4]); weiter von diesen zu den schleimig-flüssigen und den tropfbar-flüssigen Kristallen, auch hinsichtlich der äußeren Form. Alle diese Gebilde haben gemein, daß sie *Phasen* sind, d. h. daß *sie unter Beibehaltung ihrer Anisotropie in übersättigter Lösung (auch in Schmelze und Dampf) wachsen unter Entbindung latenter Wärme.*[5]) Man hat die der Theorie unbequemen flüssigen Kristalle auch dadurch

1) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1. S. 110. 1877; Ann. d. Phys. 50. S. 573. 1916; W. N. Bond, Phil. Mag. (6) 41. S. 1. 1921.

2) Derselbe, Zeitschr. f. Kryst. 10. S. 7. Fig. 39. 1885.

3) Derselbe, Flüssige Krystalle, sowie Plastizität usw. S. 126. Leipzig 1904; Die Lehre v. d. fl. Krist. 1918. S. 272.

4) Derselbe, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chemie 113. S. 263. 1920.

5) Derselbe, Zeitschr. f. Kryst. 18. S. 457. 1890.

zu beseitigen gesucht, daß man sie definierte als *anisotrope Flüssigkeiten.* Dieses Wort bedeutet aber nur eine doppelbrechende Flüssigkeit, wie sie durch mechanischen Zwang (z. B. beim Strömen einer kolloidalen Lösung von Vanadinpentoxyd infolge der Parallelstellung der darin schwebenden kleinen Kriställchen) oder durch Einwirkung elektrischer oder magnetischer Kräfte erhalten kann. Von solchen Flüssigkeiten mit akzidenteller Doppelbrechung unterscheiden sich die *kristallinischen Flüssigkeiten*[1]), d. h. Aggregate von flüssigen Kristallen, sehr wesentlich dadurch, daß ihre Doppelbrechung nicht durch äußeren Zwang, sondern durch *richtende Kräfte* (Kräftepaare) *zwischen ihren Molekülen* bedingt ist, welche eine gesetzmäßige, von Raumgitterstruktur mehr oder weniger stark abweichende Struktur[2]) erzeugen, die sich nach Störung immer sofort von selbst wieder herstellt.

Auch die Bezeichnung kristallinische Flüssigkeiten genügt nicht, um den Begriff der flüssigen Kristalle zu beseitigen: so wenig, wie etwa die Bezeichnung von Würfelzucker oder Marmor als „kristallinischer fester Körper" den Begriff eines „festen Kristalls" entbehrlich macht. Wie diese festen kristallinischen Körper sind die kristallinischen Flüssigkeiten Aggregate zahlreicher *Kristallindividuen,* die freischwebend *gesetzmäßige Form und Struktur* annehmen. Freilich treten bei flüssigen Kristallen scharfe Grenzen zwischen den Individuen (wie bei festen) im allgemeinen nicht auf, und wie gerade die vorliegenden Untersuchungen aufs neue zeigen, kann die Struktur eines flüssigen Kristalls von der eines festen Idealkristalls ganz außerordentlich verschieden sein, trotz völliger chemischer Homogenität.

Karlsruhe, Techn. Hochschule (und Ferienlaboratorium Hundsbach, Amt Bühl, Baden), Oktober 1921.

---

1) O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chemie 5. S. 427. 1890; Wied. Ann. 41. S. 525. 1890.

2) D. Vorländer (Phys. Zeitschr. 15. S. 141. 1914) glaubte den flüssigen Kristallen Raumgitterstruktur zuschreiben zu können, eine Auffassung, die häufig irrigerweise *mir* zugeschrieben wird. Vgl. E. Hückel, Phys. Zeitschr. 22. S. 561. 1921; dagegen O. Lehmann, Phys. Zeitschr. 15. S. 617. 1914 und J. Steph. van der Lingen, Journal of the Franklin Institut. S. 511 und 651. 1921. (Untersuchung halbisotroper Schichten mittels Röntgenstrahlen.)

(Eingegangen 31. Oktober 1921.)

3. *Schallgeschwindigkeit in Luft und Wasserstoff von 0° C. und 1 Atm.;*
von E. Grüneisen und E. Merkel.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

1. *Einleitung.* In Verfolgung des Planes, die Schallgeschwindigkeit in teilweise dissoziierten Gasen zu messen, wurden zunächst Versuche mit trockener, kohlensäurefreier Luft und mit reinem Wasserstoff gemacht, um die in Aussicht genommene Methode des geschlossenen Resonators nach Thiesen[1]) zu erproben. Diese Methode ist eigentlich erst neuerdings recht anwendbar geworden, seitdem im elektrischen Schwingungskreis des „Tonsenders" eine in bequemer Weise kontinuierlich veränderliche Tonquelle gegeben ist, an der die Resonanzfrequenzen rasch eingestellt und abgelesen werden können. Die Vorzüge dieser Apparatur gegenüber der Sirene, deren sich Thiesen noch bedienen mußte, brauchen kaum aufgezählt zu werden. Gegenüber der Kundtschen Staubfiguren-Methode hat die Thiesensche den Vorteil, daß sie die Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von der Frequenz in derselben Anordnung zu messen gestattet. In der Tat lassen sich Eigentöne der Resonatoren von einigen hundert Schwingungen bis zur Hörgrenze einstellen.

2. *Beschreibung des Apparates.* Als Resonatoren dienten vier zylindrische Messingröhren (R I, R II, R III, R V), von denen je zwei den gleichen Durchmesser, aber verschiedene Längen hatten. Die auf 0° C. bezogenen Dimensionen finden sich in Tab. 1[2]). Die Rohrabschlüsse mit Schallzu- und -ableitung waren in ähnlicher Weise hergestellt (vgl. Fig. 1), wie

1) M. Thiesen, Ann. d. Phys. 24. S. 401. 1907; 25. S. 506. 1908. Die erste Arbeit wird im folgenden mit a. a. O. I, die zweite mit a. a. O. II bezeichnet.

2) Die Messung der Rohrlängen hat Hr. Dr. A. Werner ausgeführt, wofür wir ihm sehr zu Dank verpflichtet sind.

Tabelle I.

Rohr	Länge cm	Durchmesser cm	Wandstärke cm
R I	95,31	5,0	0,1
R II	23,80$_5$	5,0	0,1
R III	79,15$_4$	2,6	0,1
R V bis 5.3.21	23,81$_1$	2,6	0,1
R V nach 5.3.21	23,80$_8$	2,6	0,1

bei Thiesen, und wurden an den Rohrenden festgelötet. Die Ein- und Austrittsöffnungen des Schalls in den Endflächen des Resonators (1 in Fig. 1) erhielten Durchmesser von 1 mm.

Als Membranen zum Abschluß der Vorräume des Resonators gegen außen (2 in Fig. 1) benutzten wir in der Regel Glimmer-, bisweilen Neusilberscheiben (etwa 0,02 bis 0,03 mm stark), welche zwischen blanke Messingringe (3) geklemmt, außen (4) mit Picein vergossen wurden. Es gelang, mittels solcher Dichtungen die Resonatoren tagelang evakuiert zu halten. Jedoch wurde auch der von Thiesen hervorgehobene Mangel solcher Membranen unangenehm empfunden, daß sie den Schall stark schwächen, sobald einseitiger Druck auf ihnen lastet.

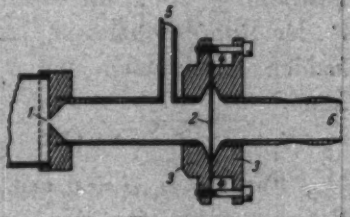


Fig. 1.

Die Vorräume (1 cm Durchm.) besaßen seitliche Rohransätze (5), durch welche das Gas zugeleitet oder abgepumpt wurde.

Als Schallquelle diente ein Telephon, welches durch einen Röhrensender induktiv erregt, in einen Pappkasten mit Watte einigermaßen schalldicht eingepackt war und durch einen Trichter mittels kurzer Rohr- und Schlauchleitung den Schall an das Resonatorrohr abgab. Die Schallstärke wurde durch Änderung der induktiven Koppelung passend gewählt, die Frequenz nach jeder Resonanzeinstellung durch Vergleich des Röhrensendertones mit einer Normaltonskala in der früher beschriebenen Weise nach der Schwebungsmethode ermittelt.[1] Wie damals nachgewiesen, ist diese Frequenzmessung auf 1

1) E. Grüneisen und E. Merkel, Zeitschr. f. Phys. 2. S. 277 1920.

bis 2/10000 genau. Vom Schallaustrittsrohr (6) führte ein etwa 30 cm langer Kautschukschlauch mit einer hölzernen Olive am Ende zum einen Ohr des Beobachters, während das andere verstopft war.

3. *Harmonische und unharmonische Eigentöne des Zylinderresonators.* Nehmen wir den Idealfall an, die Erregungsstelle des Schalles liege in der Mitte der einen Endfläche des Resonators, die Prüfungsstelle, deren Druckschwankung die Stärke der Resonanz anzeigt, in der Mitte der anderen; beide Stellen seien punktförmig; Reibung und Wärmeleitung des Gases seien von verschwindendem Einfluß; dann werden die möglichen Eigentöne des Zylinderresonators durch die Gleichung

$$\frac{1}{\lambda^2} = \frac{p^2}{4L^2} + \frac{4\beta_\nu^2}{\pi^2 d^2}$$

bestimmt[1]), wo λ die Wellenlänge im Gas, L die Rohrlänge, d der Rohrdurchmesser ist, p und ν die Reihe der ganzen Zahlen durchlaufen und β_ν eine der folgenden Zahlen sein kann

$$\beta_0 = 0;\ \beta_1 = 1{,}9158;\ \beta_2 = 3{,}5078;\ \beta_3 = 5{,}0867;\ \text{usw.}$$

Für $\nu = 0$, $\beta = 0$ erhält man die Reihe der durch axiale Schwingungen erzeugten, zum Grundton harmonischen Eigentöne, für welche die bekannte Pfeifenformel

$$\lambda = \frac{2L}{p}$$

gilt; für $\nu = 1$ eine erste Reihe unharmonischer Rohrtöne, die durch radial gerichtete Schwingungen des Gases entstehen, für $\nu = 2$, 3 usw. entsprechende Reihen mit 1, 2 usw. zylindrischen Knotenflächen und wesentlich höheren Tönen. Im Falle $\nu = 1$ z. B. schwingt die Luftmasse zwischen Rohrwandung und -achse hin und her, doch so, daß die Amplitude von Querschnitt zu Querschnitt längs der Rohrachse mit einer durch die Ordnungszahl p bestimmten Periode wechselt.

Um ein Bild davon zu geben, wie sich bei unseren Resonatoren I und II die harmonische und die erste unharmonische Reihe der Eigentöne zu einander verhalten, sind die den An-

1) Lord Rayleigh, Theorie of Sound 2. Aufl. Bd. 2. S 301; M. Thiesen a. a. O. I, S. 432; die Zahlenwerte der β_ν s. auch bei E. Jahnke und F. Emde, Funktionentafeln, S. 123.

fangsgliedern der Reihen entsprechenden theoretischen Werte $2L/\lambda$ (= Verhältnis des Eigentons zum Grundton der harmonischen Reihe) für $\nu = 0$ und $\nu = 1$ in Tab. 2 zusammengestellt. Man sieht, wie für R I oberhalb des 46., für R II oberhalb des 11. harmonischen Eigentones die unharmonische Reihe mit einer solchen Fülle dicht benachbarter Töne einsetzt, daß deren Identifizierung oder Trennung von den dazwischen liegenden harmonischen nur schwer möglich ist.

Tabelle 2.

Eigentöne der Rohre I und II mit 5 cm Durchmesser.

p	$2L/\lambda$		
	$\nu = 0$	$\nu = 1$	
		$L_I = 95{,}31$	$L_{II} = 23{,}80$
1	1	46,46	11,64
2	2	46,49	11,78
3	3	46,54	11,99
4	4	46,62	12,28
5	5	46,71	12,64
6	6	46,83	13,07
7	7	46,97	13,56
8	8	47,13	14,10
9	9	47,31	14,69
10	10	47,51	15,32
11	11	47,73	16,02
12	12	47,97	16,73

usw.

Der experimentelle Befund entspricht durchaus der Theorie. In R II fanden wir die in Tab. 2 angegebenen Töne der unharmonischen Reihe sehr nahe, auf etwa 1 Promille an der berechneten Stelle. In R I, wo die Töne noch dichter aufeinander folgen, haben wir ihre Trennung nicht versucht. Für praktische Schallgeschwindigkeitsmessungen kommen in R I nur die harmonischen Töne bis zum 46., in R II die bis zum 11. in Betracht. Günstiger liegen die Verhältnisse bei den Rohren III und V, in denen entsprechend ihrem etwa halb so großen Durchmesser die unharmonische Reihe erst bei etwa doppelt so hohen Tönen einsetzt. Andererseits würde eine Erweiterung des Rohres auf über 5 cm die unharmonische Reihe so vertiefen, daß der verwertbare Teil der harmonischen wesentlich eingeschränkt werden würde.

4. *Abweichung des Experiments vom Idealfall der Theorie.* Vergleichen wir zunächst die mit trockener, kohlensäurefreier Luft von 0° C. gefundenen harmonischen Eigentöne der Rohre I, II, III, V mit den im Idealfall (Abschn. 3) zu erwartenden. Die Beobachtungen finden sich in Tab. 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Eigentöne der Rohre bei Füllung mit trockner, kohlensäurefreier Luft von 0° C. und 1 Atm. Druck.

	Rohr I $d = 5{,}0$ cm $L = 95{,}31$ cm			Rohr II $d = 5{,}0$ cm $L = 23{,}80_5$ cm			Rohr III $d = 2{,}6$ cm $L = 79{,}15_4$ cm			Rohr V $d = 2{,}6$ cm $L = 23{,}811$ cm	
p	n_p	n_1	p	n_p	n_1	p	n_p	n_1	p	n_p	n_1
4	700,76	175,19	2	1394,5	697,25	4	842,96	210,74	2	1405,1	702,55
5	871,28	174,26	3	2089,0	696,33	5	1049,4	209,88	3	2094,2	698,01
6	1043,9	173,98	4	2784,5	696,12	6	1257,1	209,52	4	2786,2	696,55
7	1217,4	173,92	5	3480,3	696,06	7	1465,7	209,39	5	3479,6	695,92
8	1391,1	173,89	6	4177,6	696,27	8	1674,5	209,31	6	4178,1	695,52
9	1564,4	173,82	7	4872,4	696,06	10	2091,5	209,12	8	5563,3	695,41
10	1738,2	173,82	8	5570,6	696,32	13	2719,0	209,15	9	6258,2	695,36
11	1911,3	173,76	9	6266,9	696,32	16	3345,4	209,09	10	6953,6	695,36
12	2085,2	173,77	10	6961,8	696,18	19	3973,6	209,14	11	7651,2	695,56
16	2780,1	173,79				20	4182,7	209,14	13	9039,2	695,32
20	3476,0	173,80				22	4603,1	209,23	14	9733,6	695,26
24	4171,6	173,82				25	5229,0	209,16	15	10432	695,47
28	4866,4	173,80				30	6276,5	209,18	16	11127	695,44
32	5562,2	173,82				34	7110,6	209,14	19	13212	695,37
34	5910,2	173,83				35	7320,8	209,17	20	13900	(695,00)
35	6083,5	173,81				36	7529,5	209,15			
36	6258,1	173,84				39	8159,5	209,22			
37	6433,4	173,88				40	8368,2	209,20			
38	6606,2	173,85				41	8578,0	209,22			
39	6780,6	173,86				44	9203,6	209,17			
40	6953,2	173,83				47	9831,8	209,18			
						50	10460,4	209,21			
						51	10668	209,18			
						53	11089	209,23			
						55	11504	209,16			

Sie enthält die Ordnungszahl p des Eigentons, seine beobachtete Schwingungszahl/Sek. n_p und den Quotienten $n_p/p = n_1$, welcher im Idealfall konstant sein und mit dem Grundton des Rohres übereinstimmen sollte. In Wirklichkeit sind die n_1 nicht völlig konstant; sie zeigen nicht nur ein langsames Ansteigen mit wachsenden p, wie es Thiesen fand und wohl mit Recht auf den Reibungs- und Wärmeleitungseffekt zurückführte, sondern sie gehen mit abnehmenden p durch ein Minimum und

steigen für die tiefsten Eigentöne erheblich an. Man beachte besonders die in Tab. 3 fettgedruckten Zahlen, die durch Häufung der Beobachtungen größeres Gewicht haben.

Am übersichtlichsten sind die Verhältnisse in Fig. 2 und 3 dargestellt. Je eine Figur enthält die sämtlichen Beobachtungen an zwei Rohren gleichen Durchmessers, aber verschiedener Länge. Für R I und R III (unterer Teil der Figuren) ist $\sqrt{p}$ als Abszisse, n_1 als Ordinate aufgetragen: die beobachteten Punkte sind durch Kreise markiert, die besonders gewichtigen Beobachtungen durch stärkeren Druck hervorgehoben.

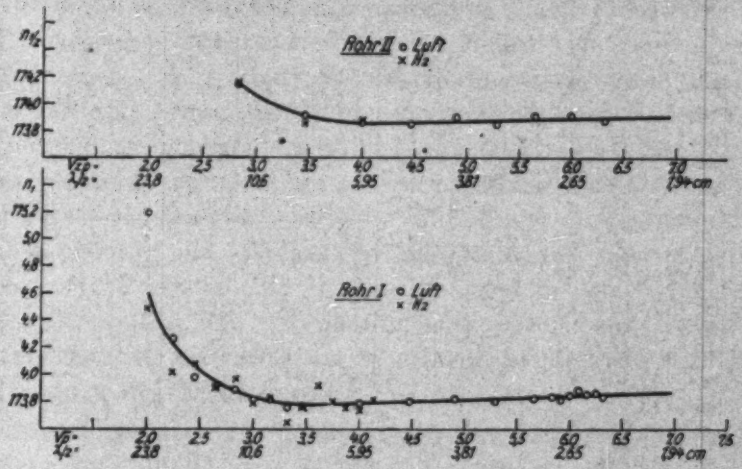


Fig. 2.

Für R II und R V (oberer Teil der Figuren) ist $\sqrt{zp}$ Abszisse, n_1/z Ordinate, wobei z das Verhältnis der Rohrlängen bedeutet, also

$$\text{in Fig. 2: } z = \frac{L_\text{I}}{L_\text{II}} = 4{,}0039;$$

$$\text{in Fig. 3: } z = \frac{L_\text{III}}{L_\text{V}} = 3{,}3243.$$

Durch diese Darstellungsweise wird erreicht, daß die in einer Figur übereinanderliegenden Beobachtungen verschiedener Rohre sich auf die gleiche Wellenlänge beziehen, die längs der Abszissenachse mit angegeben ist, und daß die Ordinaten nahezu gleich werden, wenn auch nicht identisch, wie es die Theorie für den Idealfall erfordert. Die Figuren lehren, daß die den Beobachtungen angepaßten Kurven, von

kurzen Wellen kommend, zunächst der Theorie von Helmholtz und Kirchhoff entsprechend sinken, dann aber ein Minimum durchlaufen und nach langen Wellen hin um so früher ansteigen, je kürzer das Rohr ist. Man hätte nach Thiesens Theorie des Einflusses von Reibung und Wärmeleitung im geschlossenen Zylinderresonator (a. a. O. I, S. 437)

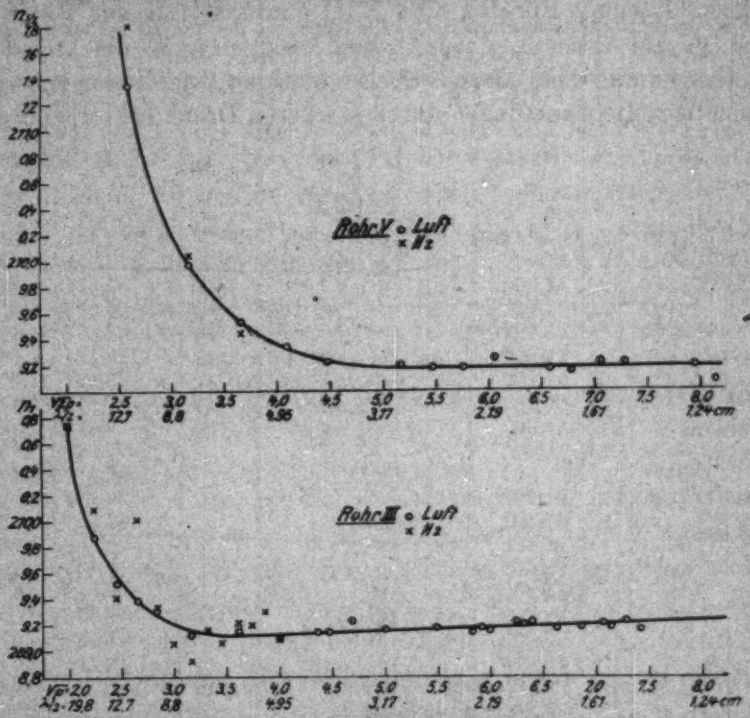


Fig. 3.

eher das Gegenteil erwarten können, eine verstärkte Senkung der Kurve für die tiefsten Eigentöne. Nun sind wir zwar bei den langen Rohren I und III wegen der Breite und schwierigen Einstellung der tiefsten Resonanzmaxima nicht unter $p = 4$ herabgegangen. Doch lassen auch einzelne Beobachtungen in Rohr I mit $p = 2$ und 3 die von Thiesen geforderte Wirkung nicht mit Sicherheit erkennen, wenn auch der Anstieg der n_1 nach $p = 2$ hin nicht in dem Maße fortzuschreiten scheint, wie es die Extrapolation der Kurven in Figg. 2 und 3 ergeben würde.

Thiesen selbst hat diese eigentümliche Erhöhung der Resonanztöne merkwürdigerweise nicht beobachtet. Die Tatsache aber, daß er bei älteren Versuchen mit kürzeren Resonatoren eine höhere Sch.-G. erhielt (a. a. O. II, S. 520), würde mit unseren Beobachtungen im Einklang stehen.

5. *Die Endöffnungen als Ursache der Abweichungen.* Was nun die Ursache des Kurvenanstiegs nach kleinen p anbetrifft, so führt die Tatsache, daß der Anstieg in kurzen Rohren bei gleicher Wellenlänge größer ist, als in langen, zu dem Schluß, daß die Erscheinung vom Einfluß der Rohrenden herrührt. Die einzigen Abweichungen gegenüber dem Idealfall der Thiesenschen Theorie sind hier die kleinen Öffnungen in den Endflächen. Wir glaubten mit Herabsetzung ihrer Durchmesser auf 1 mm der Forderung geschlossener Enden hinreichend zu genügen, weil Thiesen angibt, daß eine starke Vergrößerung der Öffnungen an der Tonhöhe nichts zu ändern scheine. Nachträglich ist der Einfluß der Lochgröße aber doch erkannt und durch gemeinsam mit Hrn. Goens unternommene Versuche mit $^1/_2$ mm-Öffnungen in dem Sinne festgestellt worden, daß mit abnehmender Öffnung die Eigentöne tiefer werden, und zwar um so stärker, je niedriger die Ordnungszahl des Eigentones ist.

Der Anstieg der Kurven nach links beruht also wahrscheinlich auf der gleichen Ursache, wie die Erhöhung des Tones einer gedeckten Pfeife durch Anbohrung des geschlossenen Endes. Für diese Wirkung kann im wesentlichen nur die geometrische Form der Rohrenden maßgebend sein. Dies bestätigen unsere Versuche mit Wasserstoff, deren Ergebnisse in Tab. 4 und durch die Kreuze in Figg. 2 und 3 wiedergegeben sind. Dabei wurden als Abszissen wieder $\sqrt{p}$ bzw. $\sqrt{zp}$ genommen, — die angegebenen Wellenlängen gelten also unverändert für die H_2-Beobachtungen, — als Ordinaten die durch das Verhältnis der Schallgeschwindigkeiten in Wasserstoff und Luft dividierten n_1 bzw. n_1/z. Dadurch werden die Beobachtungen in beiden Gasen leicht vergleichbar. Das Ergebnis ist, daß die Beobachtungen in H_2 infolge breiterer Resonanzmaxima zwar ungenauer sind, als die in Luft, im großen und ganzen aber sich den durch die Luftbeobachtungen

Tabelle 4.

Eigentöne der Rohre bei Füllung mit Wasserstoff von 0° C. und 1 Atm. Druck.

	Rohr I $d = 5{,}0$ cm $L = 95{,}31$ cm		Rohr II $d = 5{,}0$ cm $L = 23{,}80_5$ cm			Rohr III $d = 2{,}6$ cm $L = 79{,}15_4$ cm		Rohr V $d = 2{,}6$ cm $L = 23{,}803$ cm	
p	n_p	n_1	n_p	n_1	p	n_p	n_1	n_p	n_1
2			5302,6	2651,3	2			5354,4	2677,2
3			7940,4	2646,8	3			7965,0	2655,0
4	2652,5	663,12	10589	2647,1	4	3199,0	799,75	10590	2647,4
5	3306,5	661,31			5	3986,4	797,28		
6	3969,2	661,54			6	4768,3	794,72		
7	4626,4	660,91			7	5579,0	797,00		
8	5289,0	661,13			8	6355,5	794,44		
9	5944,4	660,49			9	7140,2	793,36		
10	6605,9	660,59			10	7928,7	792,87		
11	7259,3	659,93			11	8731,4	793,76		
12	7924,2	660,35			12	9520,4	793,37		
13	8592,3	660,95			13	10322	794,00		
14	9246,1	660,48			14	11115	793,93		
15	9904,9	660,33			15	11915	794,33		
16	10564	660,25			16	12696	793,50		
17	11228	660,52							

gelegten Kurven anschmiegen, wenn als Verhältnis der Schallgeschwindigkeiten in Wasserstoff und Luft genommen wird

für Rohr	I	II	III	V
	3,800	3,802	3,795	3,802.

Damit scheint bewiesen, daß der Anstieg der Kurven nur von der Form der Rohrenden, nicht von der Art des Gases abhängt.[1]) Die Fortsetzung der Beobachtungen in H_2 nach kleineren Wellen scheiterte an der Nichthörbarkeit der Töne.

6. *Elimination des Einflusses der Endöffnungen.* Die kritische Prüfung der Thiesenschen Methode führt also zu dem Schluß, daß man zu richtigen Werten der Schallgeschwindigkeit nicht ohne gewisse Vorsichtsmaßregeln kommt. Insbesondere muß der Einfluß der Endöffnungen beachtet und womöglich eliminiert werden. Dies scheint möglich, wenn man von folgender Annahme ausgeht: *Bei einer hinreichenden Zahl im Rohr ausgebildeter Halbwellen ist der Einfluß der End-*

1) Inwieweit die Form des vor der Öffnung befindlichen Vorraums eine Rolle spielt, bleibt dahingestellt.

öffnungen auf die in der Mitte liegenden Halbwellen unmerklich. Nur die den Enden zunächst liegenden Halbwellen werden verändert. Hat man also zwei mit gleichem Gase gefüllte Rohre gleichen Durchmessers, deren Längen zwar verschieden, aber auf denselben Resonanzton n abgestimmt sind, so ist die Veränderung der äußersten Halbwellen in beiden Rohren die gleiche.

Dann ergibt sich folgendes Eliminationsverfahren. Wir denken uns die Öffnungen der Endflächen geschlossen, dafür jedoch die beiden Rohrlängen soweit verkürzt, daß die Resonanzabstimmung auf denselben Ton n erhalten bleibt. Dann ist nach Voraussetzung die Längenkorrektion x für beide Rohrlängen die gleiche und es gelten, wenn noch u_n die Schallgeschwindigkeit in einem unendlich langen Rohr für den Ton n bezeichnet, und wenn diesem Tone in R I die Ordnungszahl p_I, in R II die Ordnungszahl p_{II} zukommt, die Beziehungen

$$2(L_I - x) = u_n \frac{p_I}{n},$$

$$2(L_{II} - x) = u_n \frac{p_{II}}{n},$$

also

$$u_n = n \frac{2(L_I - L_{II})}{p_I - p_{II}}.$$

Diese Gleichung gestattet in einfachster Weise, den unbekannten Teil x der Rohrlängen zu eliminieren.

Nun wird es aber nicht gelingen, die Rohrlängen für alle Töne der obigen Bedingung entsprechend zu wählen. Beide Rohre werden auf etwas verschiedene Töne n_I und n_{II} ansprechen. Der Unterschied $n_{II} - n_I$ sei aber klein gegen n selbst, so daß die Längenkorrektion x für n_I und n_{II} als gleich betrachtet werden kann. Dann folgt wie oben

$$2(L_I - x) = u_n \frac{p_I}{n_I},$$

$$2(L_{II} - x) = u_n \frac{p_{II}}{n_{II}},$$

also

$$u_n = \frac{2(L_I - L_{II})}{p_I/n_I - p_{II}/n_{II}}. \tag{1}$$

Diese Formel werden wir benutzen, um die in den endlichen Rohren gemessenen Schallgeschwindigkeiten auf unendlich lange Rohre zu extrapolieren.

7. *Elimination des Einflusses von Reibung und Wärmeleitung des Gases.* Reibung und Wärmeleitung verändern bekanntlich die Lage der Resonanztöne ein wenig und es ist schon viel Mühe darauf verwendet worden, diesen Einfluß klar zu stellen. Schon bei der Kundtschen Methode ist dies unseres Wissens nicht völlig gelungen. Bei der Resonanzmethode von Thiesen liegen die Verhältnisse noch komplizierter, weil der Einfluß der Rohrenden den der Reibung und Wärmeleitung verschleiert. Es schien daher ratsam, durch Anwendung mehrerer Resonatoren verschiedenen Durchmessers die genannten Effekte empirisch zu eliminieren und die Theorie von Helmholtz, Kirchhoff, Thiesen nur insoweit zu benutzen, als sie lehrt, daß die fragliche Korrektion dem Durchmesser des Rohres umgekehrt proportional sein soll. Dies vorausgesetzt, folgt für die Schallgeschwindigkeit des Tones n in den zwei Rohren mit den Durchmessern d' und d''

$$(2) \qquad u' = u\left(1 - \frac{\gamma}{d'\sqrt{\pi n}}\right); \qquad u'' = u\left(1 - \frac{\gamma}{d''\sqrt{\pi n}}\right),$$

also

$$(3) \qquad u = u' + \frac{u' - u''}{d'/d'' - 1}.$$

Die unbekannte Konstante γ ist eliminiert, u ist die Sch.-G. in einem sehr weiten Rohr.

8. *Experimentelle Einzelheiten.* Bevor wir zur endgültigen Berechnung der Sch.-G. in Luft und Wasserstoff übergehen, mögen noch einige Bemerkungen über experimentelle Einzelheiten folgen. Die Resonanzmaxima waren in Luft bedeutend schärfer als in H_2, für hohe Töne schärfer als für tiefe, in den weiten Rohren schärfer als in den engen. Die Beobachtung einzelner Resonanzmaxima, besonders der tieferen, wurde bisweilen gefälscht durch die Nachbarschaft ungewollter Resonanzen, sei es von der Telephonmembran herrührend oder von den Vorräumen der Resonatoren oder den sie abschließenden Membranen. Diese Störung konnte durch Veränderung der Schallstärke, durch Umbau der Vorräume, durch kleine Änderungen des Druckes auf die Membrane oder durch Beobachtung bei anderer Temperatur gebessert, wenn nicht ganz beseitigt werden. Die im allgemeinen große Zahl von gut

liegenden Kurvenpunkten (Figg. 2 und 3) ließ sofort systematische Abweichungen einzelner Beobachtungen erkennen.

Die Resonatoren wurden vor der Füllung erwärmt und mit einer Hg-Dampfstrahlpumpe evakuiert. Die Luft zur Füllung wurde der freien Atmosphäre im Garten entnommen, durch Ätzkalilösung von CO_2, durch konzentrierte Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd von Feuchtigkeit befreit. Einige Füllungen, bei denen die Luft noch durch ein in flüssige Luft tauchendes mit Kupferspänen gefülltes U-Rohr strich, gaben dasselbe. Der Wasserstoff wurde elektrolytisch aus 15-proz. Schwefelsäurelösung entwickelt, über Ätzkali und glühende Kupferspäne geleitet und wieder durch Ätzkali, Phosphorpentoxyd und bisweilen auch flüssige Luft getrocknet.

Es war beabsichtigt, auch für H_3 eine absolute Schallgeschwindigkeitsmessung durchzuführen, um sich von Annahmen über das Verhalten verschiedener Gase bei der Thiesenschen Methode möglichst frei zu machen. Deshalb wurden auch für H_2 Versuche mit allen vier Rohren angestellt. Damit die in den Abschnitten 6 und 7 beschriebenen Eliminationsverfahren von Erfolg sind, müssen sämtliche Resonatoren identische Gasfüllung haben. Bei Wasserstoff war diese Bedingung nicht leicht zu erreichen, weil die vier evakuierten Röhren mit ihren Membranen und Verbindungen viel Gelegenheit zum Undichtwerden boten, die Entwicklung und Einführung der erheblichen Gasmengen mehrere Stunden dauerte und vor allem, weil die Schallgeschwindigkeit in H_2 durch Spuren anderer Gase bereits merklich verändert wird. Schließlich wurde folgendes Verfahren als am einwandfreiesten gewählt. Die relative Lage der Eigentöne der vier Rohre zueinander wurde, übrigens bei Zimmertemperatur im Wasserbad, mit Bombenwasserstoff gemessen, den man längere Zeit durch die vier hintereinander geschalteten Rohre streichen ließ, so daß ein Zweifel an gleichmäßiger Füllung nicht bestehen konnte. Die Umrechnung auf reinen Wasserstoff erfolgte auf Grund der Messungen bei 0° in Rohr III, welches mehrmals mit größter Sorgfalt gefüllt wurde, meist mit elektrolytischem H_2, einmal auch mit Gas, welches unmittelbar aus einem Gefäß mit siedendem Wasserstoff, den uns Hr. Meissner freundlichst herstellte, übergeleitet war. Leider war dabei ein Gummistopfen nicht ganz

dicht geblieben, so daß diese Füllung mit einer um $1^1/_2$ Promille kleineren Sch.-G. sich als nicht so rein erwies, wie die beste elektrolytische. Auch verschiedene elektrolytische Füllungen gaben kleine Unterschiede bis zu 2 Promille, deren Ursache nicht nachgewiesen werden konnte, obwohl die Bedingungen der Entwicklung und Füllung mannigfach verändert wurden, um systematische Unterschiede zu entdecken. Die reinste Füllung muß die mit der höchsten Sch.-G. sein. Auf sie sind sämtliche Wasserstoffversuche in Tab. 4 umgerechnet.

9. *Die Schallgeschwindigkeiten in Luft und Wasserstoff.* Im folgenden berechnen wir die endgültigen Schallgeschwindigkeiten nach den Formeln (1) und (3). Eliminiert man nach Formel (1) die Wirkung der Rohrenden durch Kombination der Versuche mit Luft in Rohr I und II bzw. III und V (Tab. 3), so erhält man für die in Tab. 5 aufgezählten Töne

Tabelle 5.

Extrapolation auf unendlichen Durchmesser mit Extrapolation auf unendliche Länge

n	u' ($d' = 5{,}0$ cm)	u'' ($d'' = 2{,}6$ cm)	u ($d = \infty$)
	m/s	m/s	m/s
1390	331,28	330,29	332,36
2090	331,17	330,56	331,83
2780	331,23	330,76	331,74
3480	331,26	330,93	331,62
4170	331,28	331,02	331,56
4870	331,29	331,08	331,52
5570	331,33	331,11	331,57
6260	331,34	331,13	331,57
6960	331,36	331,16	331,58

die Sch.-G. u' und u'', die für unendlich lange Rohre von 5,0 und 2,6 cm Durchmesser gelten sollten. In Fig. 4 sind die Werte durch Kreise bezeichnet. Durch Kombination von u' und u'' nach Formel (3) erhält man die unter u für $d = \infty$ verzeichneten Werte (in Fig. 4 als Kreuze eingetragen). Sie sollten konstant sein. Diese Forderung ist auch, abgesehen von den drei tiefsten Tönen hinreichend erfüllt. Bei diesen jedoch machen die teils schon bei der Beobachtung, teils bei der Elimination der Rohrenden entstandenen Fehler die Extrapolation auf

$d = \infty$ unsicher. Man tut am besten, die Frequenzen, bei denen der Einfluß der Enden sich stark bemerkbar macht,

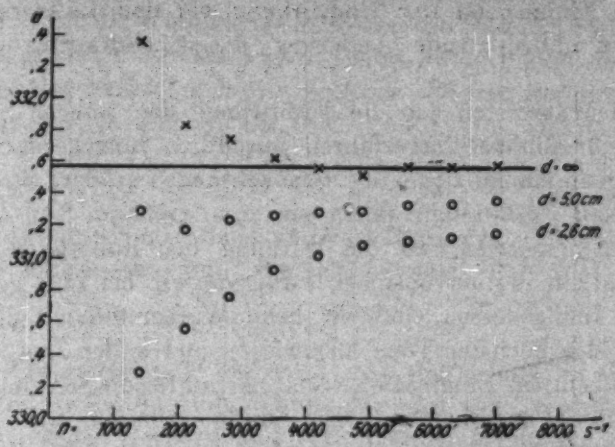


Fig. 4.

außer Betracht zu lassen. Dann ergibt sich für die Schallgeschwindigkeit in Luft von 0° C. und 1 Atm. Druck der Mittelwert

$$u = 331{,}57 \frac{m}{s}.$$

Es ist von Interesse, die Sch.-G. auch ohne Elimination der Rohrendwirkungen aus den in Rohr I und III direkt beobachteten Sch.-G. u_I und u_{III} zu berechnen. Man findet dann (Tab. 6, letzte Spalte) Werte, die nicht konstant sind, sondern

Tabelle 6.

Extrapolation auf unendlichen Durchmesser ohne Extrapolation auf unendliche Länge

n	u_I ($d = 5{,}0$ cm)	u_{III} ($d = 2{,}6$ cm)	u ($d = \infty$)
	m/s	m/s	m/s
1390	331,45	331,56	?
2090	331,26	331,12	331,41
2780	331,28	331,05	331,53
3480	331,30	331,07	331,55
4170	331,32	331,09	331,57
4870	331,34	331,10	331,60
5570	331,35	331,12	331,60
6260	331,37	331,13	331,63
6960	331,39	331,15	331,65

systematisch ein wenig ansteigen, so daß die Bildung eines Mittelwertes willkürlich erschiene. Gleichwohl erkennt man, daß die Elimination der Endwirkung bei den Luftversuchen eine nur unbedeutende Änderung des Schlußwertes verursacht.

Bei Wasserstoff ist die Ermittlung der wahren Sch.-G. nach dem Eliminationsverfahren wesentlich unsicherer als in Luft. Denn einmal zeigen die Beobachtungen größere Streuung (Fig. 2 und 3), zweitens fallen sie zum größeren Teil in ein Wellenlängenbereich, wo die Wirkung der Rohrenden groß, also ihre Elimination unsicher wird, wie wir bei Luft gesehen haben. Infolgedessen sind wir beim Wasserstoff auf die Benutzung der höchsten Töne angewiesen und wollen uns darauf beschränken, das Eliminationsverfahren nur für die Schwingungszahl 10600 anzuwenden. Für diese erhalten wir durch graphische Interpolation, die durch die Kenntnis des Kurvenverlaufs für Luft gestützt wird, für $n_1 = n/p$ folgende Zahlen:

Rohr	I	II	III	V
	660,41	2646,6	793,69	2648,4 sec^{-1}

aus denen nach Formel (1) und (3) folgt

u' ($d' = 5{,}0$ cm)	u'' ($d'' = 2{,}6$ cm)	u ($d = \infty$)
1258,5	1254,4	1262,9 m/s

Ohne Elimination der Rohrenden würde man haben

u_I	u_{III}	u
1258,9	1256,5	1261,5 m/s

Hier wird also durch Elimination der Rohrenden die Sch.-G. um reichlich 1 Promille erhöht. Bei Beurteilung dieses Resultates ist es gut, sich die Versuche in Luft für die gleiche Wellenlänge (5,95 cm) anzusehen. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 5 und 6 unter $n = 2780$. Hier hat die Elimination der Rohrenden auch fast 1 Promille ausgemacht und zu der zweifellos zu großen Zahl 331,74 geführt, während ohne Elimination eine etwas zu kleine Zahl herauskommt. Da die

Beobachtungen in Wasserstoff ganz ähnlich verlaufen wie die in Luft, halten wir es für wahrscheinlich, daß auch beim Wasserstoff für die Wellenlänge 5,95 cm die Elimination einen etwas zu großen Wert der Sch.-G. liefert. Wir bilden deshalb das Mittel der beiden oben abgeleiteten u-Werte und erhalten so für die Sch.-G. von H_2 bei 0° C. und 1 Atm. Druck

$$u = 1262{,}2\,\frac{m}{s}\,.$$

Dementsprechend würde als Verhältnis der Geschwindigkeiten in Wasserstoff und Luft sich ergeben:

$$u_{H_2} : u_{\text{Luft}} = 3{,}8067\,.$$

10. Für gewöhnlich bestimmt man die Sch.-G. in Gasen nur relativ zu der in Luft, wobei man der etwa veränderten Korrektion wegen Reibung und Wärmeleitung Rechnung trägt. Dies Verfahren haben wir am Schluß von Abschn. 5 bereits anzuwenden begonnen und dabei folgende Verhältniszahlen für Töne gleicher Wellenlänge gefunden:

Rohr	I	3,800	Gewicht	1
„	III	3,795	„	1
„	II	3,802	„	1/4
„	V	3,802	„	1/4

Daß sich für Rohr III eine kleinere Zahl ergibt, als für I, kann nur zum Teil darauf zurückgeführt werden, daß die Korrektion wegen Reibung und Wärmeleitung für H_2 bei gleicher Schwingungszahl 2,6 mal größer sein muß als für Luft, wodurch in der Tat die Sch.-G. in H_2 gegenüber der in Luft im engeren Rohr III stärker verkleinert würde, als im weiteren I. Die Wirkung wird nämlich wesentlich kleiner, wenn man, wie oben, die Sch.-G. bei gleicher *Wellenlänge* vergleicht, d. h. bei Schwingungszahlen, die im Verhältnis 1 : 3,8 stehen. In diesem Falle ist die Reibungs- und Wärmeleitungskorrektion für H_2 nach Formel 2 nur $2{,}6 : \sqrt{3{,}8} = 1{,}3$ mal größer als in Luft. Und da für Luft die Differenz der Sch.-G. in beiden Rohren für $\lambda = 5{,}95$ cm etwa 1 Promille beträgt (s. Tab. 5, $n = 2780$), so brauchen die obigen Verhältniszahlen nur um das 0,3fache der Reibungskorrektion für Luft, also in den weiten Rohren um etwa 3/10000, in den engen um 6/10000 erhöht zu werden.

Gibt man außerdem den Zahlen die beigeschriebenen Gewichte, so gewinnt man als Mittelwert

$$u_{H_2} : u_{\text{Luft}} = 3{,}800\,,$$

also eine um fast 2 Promille niedrigere Zahl als im Abschn. 9.

Wir sind geneigt, einen wesentlichen Teil der verhältnismäßig großen Differenz auf die in Abschn. 9 näher begründete Unsicherheit des Eliminationsverfahrens beim Wasserstoff zu schieben. Die zu zweit abgeleitete Verhältniszahl hat den Vorzug, von diesem Verfahren frei zu sein. Die Wirkung der Rohrenden wird hier bei der Ermittlung von u_{Luft} eliminiert, was wesentlich sicherer geschehen kann. Gleichwohl möchten wir die erste Zahl, die unabhängig von den Luftmessungen gewonnen ist, nicht völlig streichen, sondern berücksichtigen sie mit dem Gewicht $^1/_2$, so daß i. M. nach beiden Berechnungsmethoden folgt

$$u_{H_2} : u_{\text{Luft}} = \underline{3{,}802}\,,$$

dementsprechend als Sch.-G. in H_2 von 0° C. und 1 Atm. Druck

$$u = \underline{1260{,}6}\ \frac{m}{s}\,.$$

11. *Die Größe der Kirchhoff-Helmholtzschen Korrektion für Luft.* Setzt man in Formel (2) die Zahlen von Tab. 5 ein, so ergibt sich bei Ausschluß der drei tiefsten Frequenzen $\gamma = 0{,}49$ gegenüber dem aus Reibung und Wärmeleitung der Luft berechneten 0,54 [CGS]. Bei den Versuchen nach der Kundtschen Methode wird meist $\gamma > 0{,}54$ gefunden.

Unsere Versuche an H_2 halten wir nicht für hinreichend, um γ daraus abzuleiten.

12. *Berechnung des Verhältnisses der spez. Wärmen $\varkappa = c_p/c_v$.* Für die Berechnung des Verhältnisses der spez. Wärmen des Gases im Zustande der Untersuchung (0° C.; 1 Atm.) aus der Sch.-G. ist es in gewissen Grenzen gleichgültig, welche der vorhandenen Zustandsgleichungen (van der Waals, Berthelot usw.) man wählt. Wenn diese nämlich der allgemeinen Form

$$p\,v = R\,T\,[1 + p\,F(T)]$$

genügt, so ist immer

$$u^2 = -\,\varkappa\,\frac{v^2}{M}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = \varkappa\,\frac{p^2 v^2}{M\,R\,T} = \varkappa\,\frac{p}{\varrho}\,\frac{p\,v}{(p\,v)_{p=0}}\,,$$

(v = Molvolumen, M = Molekulargewicht, ϱ = Dichte, R = Gaskonstante), also

$$\varkappa = u^2 \frac{\varrho}{p} f_1; \qquad f_1 = \frac{(p\,v)_{p=0}}{p\,v}.$$

Der Korrektionsfaktor f_1 kann für Luft und andere Gase den Beobachtungen unmittelbar entnommen werden. Alle Besonderheiten der Zustandsgleichung fallen hierbei heraus.

Für Luft von 1 Atm. gilt[1]) $f_1 = 1{,}0006_1$, welche Zahl sich auch sehr nahe nach der Mischungsregel ergibt aus $1{,}0009_7$ für O_2[2]) und 1,00050 für N_2[3]). Für H_2[3]) ist $f_1 = 0{,}9994_1$ beobachtet worden. Das mittels dieser Faktoren berechnete $\varkappa$ ist in Tab. 7 angegeben. Für H_2 würde sich aus der Berthelotschen Zustandsgleichung derselbe Wert f_1 berechnen, für Luft der etwas kleinere $1{,}0003_7$. Bisher hat man für Luft mit $1{,}001_1$[4]) und $1{,}001_0$[5]) gerechnet.

Tabelle 7.

	Luft	Wasserstoff
p	1013300	1013300 Bar
ϱ	$0{,}0_2 12928$	$0{,}0_4 8985$
u	33157	126060 cm/s
p_c/p	37	13
T_c	132	33,2
R/C_v	0,4	0,4
f_1	$1{,}0006_1$	$0{,}9994_1$
f_2	0,9988	$0{,}9999_5$
$\varkappa$	$1{,}403_4$	1,408
$\varkappa_0$	$1{,}401_7$	1,408

Der Grenzwert $\varkappa_0$, wie er für das stark verdünnte im idealen Zustande befindliche Gas gelten würde, ist in Tab. 7

1) L. Holborn u. H. Schultze, Ann. d. Phys. 47. S. 1089. 1915; Wärmetabellen der Reichsanstalt, Tab. 13.

2) A. Jaquerod und O. Scheuer; Gray und Burt; Lit. bei F. Henning, Zeitschr. f. Phys. 6. S. 71. 1921.

3) P. Chappuis, L. Holborn und H. Schultze, F. Henning und W. Heuse; Lit. bei letzteren, Zeitschr. f. Phys. 5. S. 313. 1921.

4) F. A. Schulze u. H. Rathjen, Ann. d. Phys. 49. S. 457. 1916; der Korrektionsfaktor bezieht sich hier auf den Fall, daß man statt ϱ/p in die Formel für $\varkappa$ einführt: M/RT.

5) T. C. Hebb, Phys. Rev. (2) 14. S. 74. 1919.

auf Grund der Berthelotschen Gleichung berechnet worden, aus welcher folgt:[1])

$$\varkappa_0 = \varkappa f_2; \qquad f_2 = 1 - \frac{27}{32}\frac{p}{p_c}\left(\frac{T_c}{T}\right)^3 \frac{\varkappa - 1}{\varkappa}\left(2 - \frac{R}{C_v^0}\right)$$

(p_c, T_c kritische Werte von p und T, C_v^0 = Molwärme im idealen Gaszustand).

13. *Vergleich mit anderen Beobachtungen.* Auf eine kritische Sichtung des umfangreichen Beobachtungsmaterials über die Sch.-G. in Luft[2]) möchten wir verzichten und nur auf eines hinweisen. Der merkwürdige Unterschied, der sich gerade bei den neuesten Messungen der Sch.-G. in der freien Atmosphäre[3]) ($u_0 = 330{,}7$ m/s) gegenüber der in Röhren (331,3—331,6) wieder ergibt, kann nicht etwa auf systematische Fehler der Messung in Röhren zurückgeführt werden. Denn erstens geben die zweimaligen Versuche von Hebb[4]) zwischen Parabolspiegeln in einem Kellerraum ebenfalls den höheren Wert (331,41). Zweitens spricht ein Vergleich des aus der Sch.-G. berechneten $\varkappa$ mit dem nach anderen Methoden gefundenen entschieden zugunsten der Röhrenmethode. Es fanden[5]) nach der Methode von Clément-Desormes oder Lummer-Pringsheim:

	Temp.	Originalwert	Korrigiert*)
Röntgen	18°	$\varkappa = 1{,}4053$	$\varkappa = 1{,}4063$
Lummer u. Pringsheim	0	1,4025	1,4025
Makower	18	1,401	1,402
Moody	18	1,4011	1,4003
Höhne	18	1,4023	1,4023
Partington	18	1,4032	1,4032
Shields	18	1,4029	1,4029
			Mittel: 1,4028

*) Nach Partington, falls $\varkappa$ ohne Rücksicht auf die Abweichung vom idealen Gaszustand berechnet ist. Bei Moody ist die „Strahlungskorrektur" wieder beseitigt, weil, wie Shields richtig bemerkt hat, diese Korrektur durch das angewandte Extrapolationsverfahren bereits berücksichtigt sein muß.

1) Aus den Gleichungen (5) und (7) in W. Nernst, Theor. Chem. 8.—10. Aufl. S. 256—257. 1921.

2) Lit. bei G. Schweikert, Ann. d. Phys. 48. S. 593. 1915; 49. S. 483. 1916.

3) R. Ladenburg und E. v. Angerer, Bericht über die Versuche der Artillerie-Prüfungskommission in Flandern, Berlin 1918; E. Esclangon, Compt. rend. 168. S. 165. 1919.

4) T. C. Hebb, a. a. O.

5) Vgl. die Zitate bei F. A. Schulze und H. Rathjen, a. a. O., S. 462 u. bei W. Rücker, Ann. d. Phys. 65. S. 393. 1921, wo allerdings z. T. unberechtigte Korrekturen angebracht wurden.

Der Mittelwert liegt also dem von uns abgeleiteten $\varkappa = 1{,}4034$ ziemlich nahe.

Etwas größer ist die Differenz gegenüber dem aus C_p-Messungen von Scheel und Heuse[1]) abgeleiteten Werte 1,401, doch spricht auch dieser für die Richtigkeit der Röhrenmethode. Übrigens glauben wir, daß unser Wert dem wahren näher kommt, als der von Scheel und Heuse, weil, wie Hebb gezeigt hat, unter Annahme der theoretischen Werte $\varkappa_0 = 5/3$ für Argon und $\varkappa_0 = 7/5$ für Stickstoff und Sauerstoff aus der Zusammensetzung der Luft nach der Mischungsregel sich für Luft ergibt $\varkappa_0 = 1{,}4015$, also für 1 Atm. und 0° C.

$$\varkappa_{\text{theor.}} = 1{,}4032\,.$$

Ein kleinerer Wert von $\varkappa$ wäre also nur dann möglich, wenn für N_2, O_2 oder A die obengenannten theoretischen Werte unterschritten würden. Das ist aber theoretisch unwahrscheinlich. Die Messung von Scheel und Heuse ergibt allerdings für N_2 und O_2 eine Unterschreitung des Wertes 7/5, welche größer ist, als der Fehler, den man nach ihrer eigenen Schätzung des Fehlers in C_p voraussetzen darf.

Zum Vergleich mit unserer Schallgeschwindigkeitsmessung in Wasserstoff können wir, indem wir von älteren, unsicheren Beobachtungen absehen, nur die von Rücker (a. a. O.) heranziehen, welche für das Verhältnis der Sch.-G. in H_2 und Luft bei 18,4° C. $3{,}797_3$ ergeben. Die Abweichung gegen unsere Zahl 3,802 bei 0° C. ist gering und liegt außerdem in dem wegen des Temperaturunterschiedes zu erwartenden Sinne, da $\varkappa = C_p/C_v$ für H_2 mit sinkender Temperatur zunimmt.

Ebenso stimmt unser $\varkappa$-Wert 1,408 gut überein mit dem von Lummer und Pringsheim gemessenen $1{,}408_4$ bei etwa 9° C., sowie mit dem von Scheel und Heuse aus C_p berechneten 1,407 bei + 16° C., während die Messung von Shields den u. E. zu kleinen Wert 1,4012 bei 18° C. ergab. Wir möchten annehmen, daß wir die Sch.-G. und damit $\varkappa$ für reinen Wasserstoff höchstens zu klein, nicht aber zu groß gefunden haben.

---

1) K. Scheel und W. Heuse, Ann. d. Phys. 40. S. 484. 1913; Wärmetabellen der Reichsanstalt, Tab. 31.

Zusammenfassung.

Die Thiesensche Methode des geschlossenen Zylinderresonators wird unter Benutzung eines Röhrensenders als Schallquelle kritisch untersucht. Dabei erweist sich eine von den Endflächen der Resonatorrohre herrührende Korrektion als notwendig. Die Schallöcher in den Rohrendflächen (1 mm Durchm.) erhöhen nämlich die Eigentöne um so stärker, je tiefer der Eigenton ist. Hierdurch wird für die tiefsten Töne der Einfluß von Reibung und Wärmeleitung überkompensiert. Für absolute Schallgeschwindigkeitsmessungen muß die Wirkung der Rohrenden durch Versuche mit zwei Rohren gleichen Durchmessers, aber verschiedener Länge eliminiert werden. Für relative Messungen ist dies nicht nötig, sofern der Wärmeaustausch an den Endflächen keine Rolle spielt.

Die Sch.-G. in Luft ergibt sich zu 331,57 *m/s*, die in Wasserstoff zu 1260,6 *m/s*, das Verhältnis der spez. Wärmen in Luft zu 1,403$_4$, in H_2 zu 1,408 (0° C.; 1 Atm.).

(Eingegangen 8. November 1921.)

4. *Absolute Entropie und chemische Konstante; von Max Planck.*

1. In einer unlängst hier erschienenen Abhandlung[1]): „Ableitung des Dissoziationsgleichgewichts aus der Quantentheorie und darauf beruhende Berechnung der chemischen Konstanten" von P. Ehrenfest und V. Trkal wird eine allgemeine Methode zur Berechnung der Entropie und der chemischen Konstanten eines Gases entwickelt. Dabei nehmen die Verfasser Anlaß, Bedenken zu äußern gegen die Festlegung der Größe der Entropie durch die Beziehung:

$$S = k \cdot \log W, \tag{1}$$

wo W eine bestimmte ganze Zahl (die thermodynamische Wahrscheinlichkeit) bedeutet; insbesondere bezeichnen sie die Art der Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeit W von der Molekülzahl N als dunkel, und Hr. Ehrenfest hebt am Schluß hervor, daß er, und vermutlich auch mancher andere, trotz aufrichtiger Bemühung nicht imstande sei, die in meinem Buche über Wärmestrahlung begründete Art der Berechnung von S zu begreifen.

Wenn Hr. Ehrenfest sich in dem angegebenen Sinne äußert, so wird man unbedenklich annehmen dürfen, einmal, daß die aufgeworfene Frage einer gründlichen Untersuchung wert ist, dann aber, daß die Behandlung, welche sie seither erfahren hat, noch nicht zu einem befriedigenden Abschluß, nämlich Annahme oder Ablehnung der Gleichung (1) geführt hat. Darum sei es mir an dieser Stelle gestattet, zu einer Förderung der Angelegenheit durch einige Bemerkungen beizutragen. Sie sind teils allgemeiner, teils spezieller Natur.

1) P. Ehrenfest und V. Trkal, Ann. d. Phys. 65. S. 609. 1921. Verkürzter Auszug aus der gleichnamigen Abhandlung im Versl. Ak. Amsterdam 28 (II). 1920.

2. Hr. Ehrenfest stellt der Gleichung (1) die Boltzmannsche Gleichung

$$S_2 - S_1 = k \cdot \log \frac{W_2}{W_1} \tag{2}$$

gegenüber. Nach dieser bleibt in dem Wert von S eine Reihe von additiven Konstanten unbestimmt, welche sich bei der Subtraktion gegenseitig fortheben, während aus (1) ein ganz bestimmter Wert der Entropie hervorgeht, den ich der Kürze halber den absoluten genannt habe, wenn auch gegenwärtig das Wort „absolut" etwas in Mißkredit gekommen ist. Ein weiterer Unterschied ist der, daß die nach (1) berechnete Entropie S, wegen der Ganzzahligkeit von W, einen unteren Grenzwert im Endlichen besitzt, nämlich den Wert Null, während nach (2) die Entropie S jeden beliebigen positiven und negativen Wert annehmen kann. Die Gleichung (1) ist also wesentlich spezieller als Gleichung (2), sie enthält eine über (2) hinausgehende Hypothese, welche im Grunde auf die Einführung bestimmter endlicher Elementargebiete der Wahrscheinlichkeit hinauskommt.

Während ich nun die Möglichkeit, diese für die Quantentheorie unentbehrliche Hypothese gleich von vornherein mit in die Definition der Entropie aufzunehmen, gerade als einen Vorteil von grundsätzlicher Bedeutung ansehe und entsprechend ausnutze, hält es Hr. Ehrenfest für geboten, bei der Boltzmannschen Fassung des Entropiebegriffes stehen zu bleiben, wobei er natürlich genötigt ist, die Endlichkeit der Elementargebiete seinerseits als eine besondere Hypothese (die Definition des „μ-Gewichts") einzuführen. Gegen ein solches Verfahren läßt sich natürlich an sich durchaus nichts einwenden. Aber nach meinem Dafürhalten ist die Fassung (1) wegen ihrer größeren Einfachheit praktisch leistungsfähiger und daher vorzuziehen.

Was Hr. Ehrenfest nun zunächst im allgemeinen gegen die Einführung des Begriffs einer absoluten Entropie anführt, läßt sich, wie ich schon früher gelegentlich betont habe, genau ebenso auch gegen die Auffassung der Energie als einer durch einen einzigen Zustand bestimmten Größe geltend machen. Denn auch bei der Energie kann man behaupten, daß niemals

ihr absoluter Wert in einem Zustande, sondern immer nur die Differenz in zwei Zuständen gemessen wird.

Wenn z. B. Hr. Ehrenfest fragt: „Hat es denn einen Sinn, die Entropiedifferenz zwischen dem verdoppelten und dem einfachen Gas festzulegen? Durch welchen Prozeß will man denn aus einem Quantum Gas das doppelte Quantum erzeugen?“, so könnte man dieser Frage mit gleichem Recht die andere an die Seite stellen: „Hat es einen Sinn, die Energiedifferenz zwischen einem Wasserstoffatom[1]) und einer Hohlraumstrahlung festzulegen? Durch welchen Prozeß will man denn aus einem Wasserstoffatom eine Hohlraumstrahlung erzeugen?“ — In beiden Fällen braucht man nach meiner Meinung sich nicht den Kopf zu zerbrechen über die Bedeutung einer Größe für einen Prozeß, der in der Natur gar nicht vorkommt, sondern man kann sich damit begnügen, die Entscheidung über die Brauchbarkeit dieser Größe davon abhängig zu machen, ob ihr theoretisch berechneter Wert für alle diejenigen Prozesse, welche wirklich beobachtet werden, mit dem gemessenen Wert übereinstimmt oder nicht.

Allerdings gehört notwendig dazu, daß die Größe wirklich eindeutig definiert ist, und damit kommen wir zu den weiteren, noch wesentlicheren Punkten, die hier zu besprechen sind.

3. Leider hat Hr. Ehrenfest davon abgesehen, eine oder mehrere ganz bestimmte Stellen zu bezeichnen, an welchen nach seiner Meinung der Gang der Berechnung der Entropie S aus (1) unverständlich ist, so daß ich in dieser Hinsicht im Grunde auf Vermutungen angewiesen bin. Indessen glaube ich doch aus einigen gelegentlichen mündlichen und schriftlichen Äußerungen einige Anhaltspunkte entnehmen zu können, die mich hoffen lassen, mit den folgenden Darlegungen den wesentlichen Inhalt der erhobenen Einwände zu treffen. Dabei werde ich alle diejenigen Punkte, in welchen ich ohne weiteres gegenseitige Übereinstimmung voraussetzen darf, nur ganz kurz

1) Die Energie eines mit der Geschwindigkeit v bewegten Wasserstoffatoms von der Masse m ist bekanntlich $\frac{m c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$.

andeuten. Ich beschränke mich, was hier vollkommen ausreicht, auf die Besprechung der Aufgabe, die Entropie eines idealen einatomigen Gases von N gleichartigen Atomen auf Grund der Gleichung (1) zu berechnen.[1])

Die thermodynamische Wahrscheinlichkeit W in (1) ist definiert für ein System von sehr vielen gleichartigen voneinander unabhängigen materiellen Gebilden mit je f Freiheitsgraden in irgend einem gegebenen Zustand als die Anzahl aller bei dem gegebenen Zustand möglichen verschiedenen Komplexionen des Systems. Behufs Abzählung der Komplexionen denkt man sich am besten die einzelnen Gebilde numeriert und verfährt dann in der bekannten von Boltzmann geschilderten Weise.

Unter allen bei einer bestimmten Gesamtenergie möglichen Zuständen stellt der mit dem Maximum von W den im statistischen Sinne stationären oder den thermodynamischen Gleichgewichtszustand dar. In diesem Zustand ist also die Entropie durch die Energie bestimmt. Wählt man statt der Energie die Temperatur, d. h. den reziproken Differenzialquotienten der Entropie nach der Energie, als unabhängige Variable, so erhält man für die freie Energie einen verhältnismäßig bequem zu berechnenden Ausdruck. Sachlich kommt es ganz auf dasselbe hinaus, ob man die Entropie als Funktion der Energie oder ob man die freie Energie als Funktion der Temperatur hinstellt. Ich habe in meinen letzten Arbeiten das zweite Verfahren vorgezogen und tue es auch hier, weil es erheblich bequemer ist und weil, soweit ich sehe, die Ehrenfestsche Kritik von diesem Unterschied der Darstellung in keiner Weise berührt wird.

---

1) Der hier geschilderte Gedankengang deckt sich sachlich genau mit dem in der „Theorie der Wärmestrahlung", 4. Auflage 1921, und in den Sitz.-Ber. d. Preuß. Akad. d. Wiss., S. 653, 1916 von mir eingeschlagenen. Dagegen tragen meine von Hrn. Ehrenfest gleichfalls zitierten Überlegungen (Wärmestrahlung, 2. Auflage 1912 und Vorträge der Wolfskehl-Stiftung 1913 in Göttingen) insofern nur provisorischen Charakter, als darin, wie Hr. Ehrenfest auch bemerkt, gar kein Versuch gemacht wird, die darin als Elementargebiet bezeichnete Größe g mit dem Wirkungsquantum h in eine numerische Beziehung zu bringen.

In dem Ausdruck der freien Energie als Funktion der Temperatur ist das wesentliche Glied die „Zustandssumme“:

$$\sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}}, \tag{3}$$

in welcher E_n die mittlere Energie eines einzelnen Gebildes in einem bestimmten Elementargebiete n des alle möglichen Zustände des Gebildes umfassenden $2f$-dimensionalen Phasenraumes bedeutet. Wenn, wie beim idealen Gaszustand, die Elementargebiete so klein anzunehmen sind, daß sich die Zustandssumme in ein Zustandsintegral verwandelt, so kann man für die mittlere Energie in einem Elementargebiet n auch die Energie in irgend einem beliebigen Punkte des Elementargebietes n setzen. Die Größe eines Elementargebietes ist h^f, die Summation ist über alle verschiedenen Elementargebiete des Phasenraumes zu erstrecken, wobei die Ordnungszahl n eine f-fach unendliche Mannigfaltigkeit darstellt.

4. Um nun auf Grund der vorstehenden Sätze zur Lösung der gestellten Aufgabe zu gelangen, kann man zwei verschiedene Wege ins Auge fassen: entweder den, daß man die freie Energie berechnet für ein System von N gleichartigen Gasatomen, oder den, daß man die freie Energie berechnet für ein System von sehr vielen gleichartigen Exemplaren oder Modellen des N-atomigen Gases. Zur kürzeren Unterscheidung will ich den ersten Weg als die Maxwellsche, den zweiten als die Boltzmann-Gibbssche Methode bezeichnen. Bei der Maxwellschen Methode sind die Gebilde die Gasatome, bei der Boltzmann-Gibbsschen sind die Gebilde die Gasmodelle. Beide Methoden führen stets zu richtigen Resultaten.

Nach der Maxwellschen Methode ist die freie Energie eines Systems von N gleichartigen voneinander unabhängigen Atomen ($f = 3$):

$$F = -N \cdot kT \cdot \log \sum e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}. \tag{4}$$

Hier ist in der Zustandssumme $\sum$ die Summation bzw. Integration über alle verschiedenen Elementargebiete des ($2f = 6$)-dimensionalen Phasenraumes eines einzelnen Gebildes, also eines einzelnen Atoms, zu erstrecken (Ehrenfests μ-Raum), und jedes Elementargebiet besitzt die Größe

$$(5) \qquad h' = h^3 = dx\,dy\,dz\,d\xi\,d\eta\,d\zeta,$$

wo x, y, z die Koordinaten, ξ, η, ζ die Impulse des Atoms bedeuten. ε_n ist die Energie des Atoms als Funktion von ξ, η, ζ. Der Phasenraum des Atoms umfaßt das ganze Gasvolumen V und alle Werte der Impulskomponenten von $-\infty$ bis $+\infty$, die Ordnungszahl n stellt eine 3fach unendliche Mannigfaltigkeit dar.

Der so berechnete Ausdruck (4) bezeichnet also die freie Energie eines Systems von N gleichartigen voneinander unabhängigen Atomen, deren jedes für sich allein in einem besonderen Raum vom Volumen V hin und her fliegt. Das ist aber nicht das, was wir unter einem Gas von N Atomen im Volumen V verstehen. Daher führt die Maxwellsche Methode nicht zu dem gesuchten Ausdruck der Entropie eines Gases.

Etwas anderes ist es bei der Anwendung der Maxwellschen Methode auf ein System ruhender Oszillatoren oder Rotatoren. Hier liefert sie in der Tat die Entropie des Systems; denn die Oszillatoren bzw. Rotatoren sind dauernd getrennt und daher individuell jederzeit unterscheidbar.

5. Jetzt benutzen wir die Boltzmann-Gibbssche Methode und betrachten ein System von sehr vielen gleichartigen voneinander unabhängigen Gebilden, deren jedes ein Modell des aus N gleichartigen Atomen bestehenden Gases ($f = 3N$) darstellt. Dann ist die gesuchte freie Energie gleich der mittleren Energie eines einzelnen Gebildes:

$$(6) \qquad F = -kT \cdot \log \sum' e^{-\frac{E_n}{kT}}.$$

Hier ist in der Zustandssumme $\sum$ die Summation bzw. Integration über alle verschiedenen Elementargebiete des $(2f = 6N)$-dimensionalen Phasenraumes eines einzelnen Gebildes, also eines Gasmodells, zu erstrecken (Ehrenfests γ-Raum), und jedes Elementargebiet besitzt die Größe

$$h' = h^{3N} = dx_1\,dy_1\,dz_1\,d\xi_1\,d\eta_1\,d\zeta_1 \ldots dx_N\,dy_N\,dz_N\,d\xi_N\,d\eta_N\,d\zeta_N.$$

E_n ist die Energie des Gasmodells, als Funktion von $\xi_1, \eta_1, \zeta_1, \ldots \xi_N, \eta_N, \zeta_N$, die Ordnungszahl n stellt eine $3N$-fache Mannigfaltigkeit dar.

Wenn man nun die Summation so ausführt, daß man über die Koordinaten und Impulse jedes einzelnen Gasatoms integriert, so erhält man jedes Elementargebiet des Gasmodells nicht einmal, sondern $N!$ mal, weil wegen der Gleichartigkeit der Atome je zwei Zustände des Modells, die sich nur dadurch unterscheiden, daß zwei oder mehrere Atome ihre Koordinaten und Impulse vertauscht haben, physikalisch vollkommen identisch sind (Ehrenfests „Stern" im γ-Raum). Da aber in der Zustandssumme jedes Elementargebiet des Modells nur einmal vorkommen soll, so hat man das so berechnete $6N$-fache Integral noch mit $N!$ zu dividieren, um den richtigen Wert, und damit aus (6) die gesuchte freie Energie des Gases zu erhalten.

Die Division mit $N!$ wird also nicht etwa damit begründet, daß an der Gleichung (6) nachträglich etwas abgeändert wird, sondern sie erweist sich dann und nur dann als notwendig, wenn man, statt, wie vorgeschrieben ist, über alle verschiedenen Elementargebiete des Gebildes, nämlich des Gasmodells, zu summieren, über alle Elementargebiete jedes einzelnen Atoms summiert.

Für den Fall, daß die N Atome des Gasmodells nicht alle, sondern nur in Gruppen $N_1, N_2, N_3, \ldots$ gleichartig sind, hat man, wie leicht einzusehen, das $6N$-fache Zustandsintegral statt mit $N!$, mit $N_1!\,N_2!\,N_3!\ldots$ zu dividieren. Für lauter ungleichartige Atome fällt die Division ganz fort.

Zusammenfassend kann man sagen: die Notwendigkeit der Division des $6N$-fachen Zustandsintegrals mit $N!$ ist bedingt durch eine besondere Eigenschaft des betrachteten Gebildes, sie muß jedesmal dann vorgenommen werden, wenn das Gebilde gewisse Symmetrien besitzt. In der Anwendung auf mehratomige Moleküle ergibt sich dann auch die von Hrn. Ehrenfest eingeführte Division mit den Symmetriezahlen σ ohne weiteres.

6. Gegen die vorstehenden Darlegungen darf man nicht einwenden, daß die hier als notwendig hingestellte vollständige Identifizierung aller sich nur durch Permutation gleichartiger Atome unterscheidenden Zustände des Gases im Widerspruch stehe mit der Art der Berechnung der Wahrscheinlichkeit, bei

der doch die Abzählung der Komplexionen gerade dadurch ermöglicht wird, daß gleichartige Gebilde durch Numerierung voneinander ausdrücklich unterschieden werden. Denn die Berechnung der Wahrscheinlichkeit eines Systems von Gebilden hat mit der Beschaffenheit eines einzelnen Gebildes gar nichts zu tun. Was behufs Abzählung der Komplexionen individuell unterschieden und daher numeriert wird, sind die Gebilde, also im vorliegenden Fall die Gasmodelle, nicht aber die Atome eines einzelnen Modells.

Vielleicht gehe ich nicht ganz fehl, wenn ich die Vermutung ausspreche, daß eine Verwechslung dieser Art Hrn. Ehrenfest veranlaßt haben möchte, die Zwangsläufigkeit der Berechnung der Entropie aus Gleichung (1) anzuzweifeln. Sollte diese Annahme aber nicht zutreffen, so hoffe ich wenigstens mit den vorstehenden Bemerkungen zu einer Vertiefung der Kritik und damit zur Entscheidung darüber, ob die Gleichung (1) anzuerkennen oder zu verwerfen ist, einiges beigetragen zu haben.

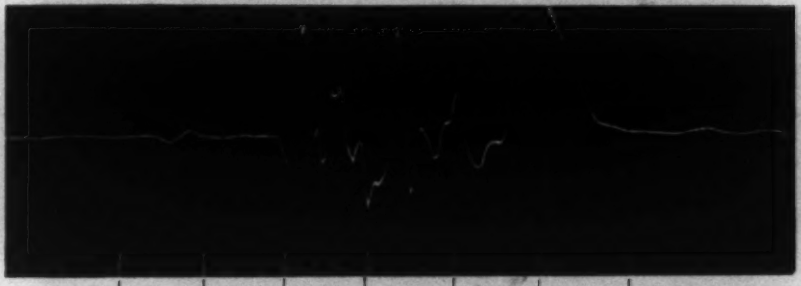
(Eingegangen 31. Oktober 1921.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Ähnlichkeit der Ausschläge bei zwei nebeneinander stehenden Mikrophonen verschiedener Bauart (vgl. S. 303/304).

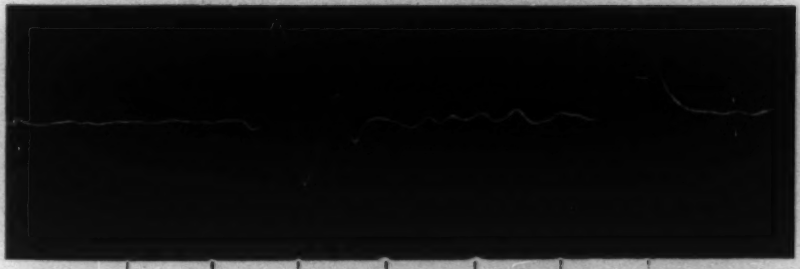
0,0 0,5 1,0 Sekunde

Typische Knallbilder.



Zehntelsekunden

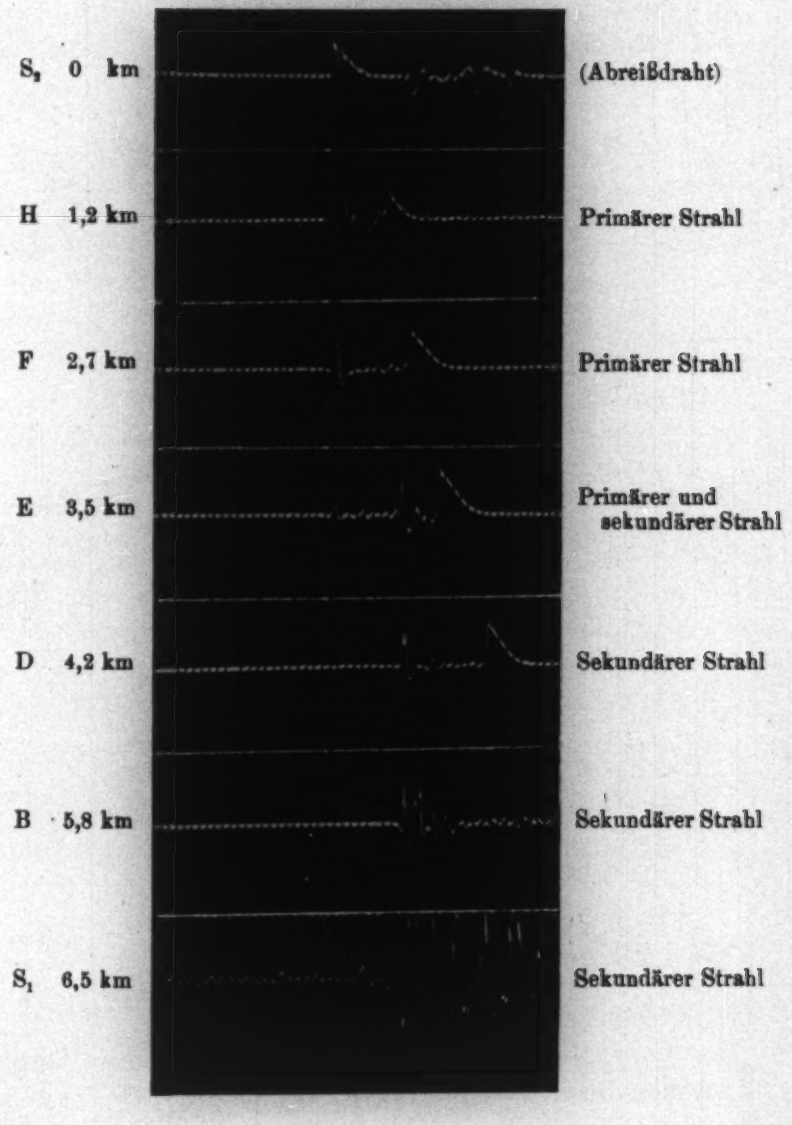
Gipfelmeßstelle.



Zehntelsekunden

Talmeßstelle.

Auftreten eines sekundären Schallstrahles.
(Versuch 250 vom 13. XI. 1916; vgl. S. 307.)



E. v. Angerer und R. Ladenburg.

1921. № 22.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 66.

1. *Leuchtdauer der Spektrallinien im erlöschenden Bogen;*

von C. Ramsauer und F. Wolf.

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg.[1])

I. Einleitung.

1. Die Entdeckung der hohlflammenartigen Anordnung der Lichtemission von Metalldämpfen im elektrischen Bogen durch Hrn. Lenard[2]) führte zu der Arbeit von Hrn. J. Kramsztyk[3]), in der es unternommen wurde, an Hand der räumlichen Verteilung der Emission neue Serieneinteilungen aufzustellen. Hr. A. Hörnle[4]) vervollkommnete diese Untersuchungen noch, dehnte sie auf das ultraviolette Gebiet aus und bestätigte eingehend, daß die räumliche Serieneinteilung nach der Temperatur sich richtet, die zur Emission der betreffenden Serie notwendig ist.[5]) Behandelt wurden die Alkalien, die Erdalkalien, Ag, Cu, Zn, Al und von Hrn. Hörnle auch Hg. In den Fällen, wo arithmetische Serieneinteilungen vorhanden sind, stimmen die gefundenen räumlichen Serieneinteilungen mit diesen meistens überein. Wo die arithmetische Einteilung noch unsicher ist, oder fehlt, ist die räumliche oder Temperatureinteilung um so wertvoller und wichtiger.

2. Die vorliegende Arbeit stellt sich die Aufgabe, gewisse zeitliche Beobachtungen an der Emission von leuchtenden

1) *Anm. d. Institutsdirektion:* Hr. Ramsauer hatte die vorliegende Arbeit bis zu den ersten einwandfreien Ergebnissen gefördert, als seine Fortberufung erfolgte. Hr. Wolf hat dann die Fortsetzung übernommen und die gesamten Messungen und Zusammenstellungen im wesentlichen allein durchgeführt.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 11. S. 636. 1903.

3) Jos. Kramsztyk, Diss. Heidelberg 1914; Ann. d. Phys. 48. S. 875. 1914.

4) A. Hörnle, Diss. Heidelberg 1920; auch Starks Jahrbuch 1921.

5) Vgl. auch bereits P. Lenard, Ann. d. Phys. 17. S. 248. 1905.

Metalldämpfen ganz analog, wie dies früher mit den räumlichen geschah, mit den schon vorhandenen Serieneinteilungen in Beziehung zu setzen.

Das Versuchsverfahren ist kurz folgendes: Ein brennender, metalldampfhaltiger Lichtbogen wird plötzlich durch Ausschalten des Stromes zum Verlöschen gebracht. Dabei beobachtet man mit Hilfe geeigneter, später genauer beschriebener Versuchsanordnung die „Nachleuchtdauer" jeder einzelnen Spektrallinie des leuchtenden Dampfes, d. h. diejenige Zeit, die nach dem Ausschalten des Bogens verstreicht, bis jede einzelne Linie des Metalls im Spektroskop verschwindet. Die so erhaltenen Einzelzeiten liefern dann die Grundlage für die Zusammenfassung der Spektrallinien zu Gruppen gleichartigen, zeitlichen Verhaltens. Allerdings hat die vorliegende Methode den durch die Versuchsanordnung bedingten Nachteil, daß nur verhältnismäßig helle Linien beobachtet werden können, daß also die Serieneinteilung nicht bis zu den schwächsten Spektrallinien fortgesetzt werden kann.

3. Als Gesamtresultat der Arbeit ergibt sich, daß das zeitliche und das räumliche Einteilungsprinzip zu genau den gleichen Liniengruppierungen führen, daß beide Methoden also praktisch gleichwertig sind. Dabei ist in den Fällen, wo die räumlichen Abgrenzungen weniger scharf sind oder wo spektral benachbarte Flammen sich gegenseitig stören, die zeitliche Untersuchung, in den Fällen, wo es sich um schwächere Flammenbilder handelt, die räumliche Untersuchung vorzuziehen. Aber auch dort, wo beide Methoden zu einem einwandfreien Resultat führen, ist die Anwendung beider Methoden von Wert, da jede von ihnen außerdem besondere, nur ihr eigentümliche Einzelkenntnisse zu liefern vermag.

4. Die Gleichheit des äußeren Geschehens weist auf die Gleichheit der physikalischen Vorbedingungen hin. Da die räumliche Gruppierung sich auf die Emissionstemperaturen zurückführen läßt, so liegt es nahe, das gleiche auch für die zeitliche Gruppierung anzunehmen. Tatsächlich ist in beiden Fällen die Lage und Ausdehnung des für die Emission in Betracht kommenden Temperaturbereichs in gleicher Weise maßgebend, wie weiter unten näher ausgeführt wird.

II. Versuchsanordnung.

5. Es wurde ein ausgezeichnetes Gitterspektroskop von Hilger mit sehr großem Auflösungsvermögen benutzt. Das ganze Gesichtsfeld umfaßte etwa 70 $\mu\mu$. Gewöhnlich kam auch hier die objektivspektroskopische Methode[1]) zur Anwendung. Der Spalt war also entfernt, so daß man statt der Linien Flammenbilder im Spektroskop beobachtete.[2])

Der Lichtbogen wurde in einer Lampe mit Handregulierung, die vom Beobachtungsplatz aus betätigt werden konnte, erzeugt. Die Elektroden, stets Kohlen, standen senkrecht, und zwar die negative 11 mm dicke Homogenkohle oben, die positive Dochtkohle von 16 mm Durchmesser unten. Diese enthielt eine 6 mm weite Bohrung zur Aufnahme der Metallsalze. Verwendet wurden meistens Halogensalze, vor allem Chloride, seltener Sulfate, Carbonate, Nitrate oder Oxyde, ohne daß die Art der Verbindung einen prinzipiellen Einfluß auf die Messungsergebnisse zeigte. Die leuchtendsten Spektra gaben immer die Halogensalze, aber sie hielten auch nur verhältnismäßig kurz an. Der Bogenstrom wurde abwechselnd aus einer 180- bzw. 220-Voltbatterie entnommen und in weiten Grenzen variiert. Er betrug 20 bis 40 Weber. Um das Wandern des Lichtbogens zu vermeiden, wurde er durch einen kleinen Hufeisenmagneten stets nach einer bestimmten Seite „geblasen". Dadurch wurden allerdings die sonst typischen zwei Flammen zu einer einzigen, mehr stichflammenartigen verwischt. Außerdem mußte der Kohlenabstand stets verhältnismäßig klein, im allgemeinen nicht über 1 bis 1,5 cm gehalten werden, da der Bogen jetzt bedeutend leichter abriß. Aber das Verhältnis der Größen von Haupt- und Nebenserienflammen, wie sie im Spektroskop erscheinen, blieb trotzdem ungeändert.

Der Lichtbogen brannte in einem besonderen Raum, von dem das gut verdunkelte Beobachtungszimmer, das alle übrige Apparatur enthielt, vollkommen getrennt war. Nur durch ein mit Irisblende *I* (Fig. 1) versehenes Loch trat das zu beobachtende Licht ein, um seinen Weg durch ein Objektiv *O* von 33 mm Öffnung und 252 mm Brennweite zu nehmen und an

1) Vgl. P. Lenard, a. a. O, S. 637 u. 638. 1903.
2) Im folgenden meist „Spektralflammen" genannt.

der Stelle des entfernten Spaltes L im Brennpunkt des Spektroskopkollimators ein reelles Bild des Lichtbogens zu entwerfen. An dieser Stelle wurde während sämtlicher Beobachtungen durch

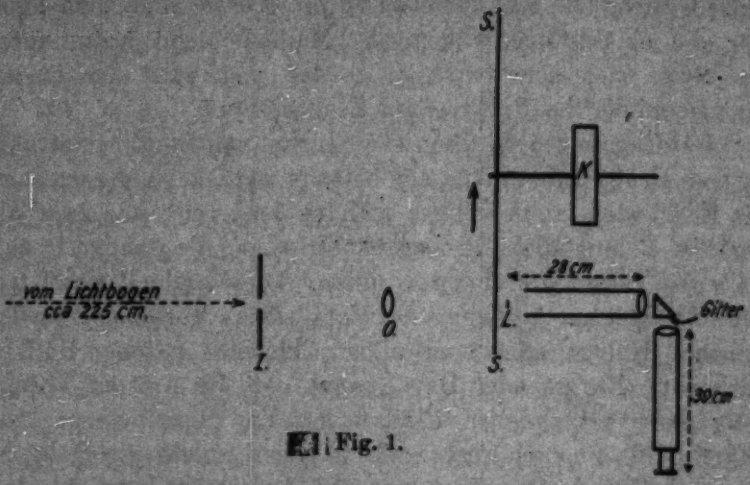


Fig. 1.

eine Lamelle das Bild der glühenden Kohlen ausgeblendet, so daß nur noch das Licht der Metalldampfflamme ins Spektroskop trat, aber kein kontinuierliches Spektrum entstand. Die verschiedenen Flammen im Spektroskop hatten dann mehr oder weniger das Aussehen von Stichflammen, wie Fig. 2.

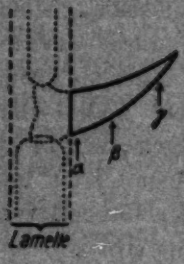


Fig. 2.

6. Das Auge wäre nicht imstande, die verlangte zeitliche Untersuchung an einem einmaligen Ausschalten des Lichtbogens vorzunehmen. Daher wird jedesmal die gleiche Beobachtung so rasch nacheinander zu sehr vielen Malen wiederholt, daß das Auge überhaupt kaum mehr die Einzeleindrücke zu trennen vermag, sondern statt dessen einen scheinbaren kontinuierlichen Durchschnittsvorgang beobachtet. Das Verlöschen des Bogens muß also sehr rasch nacheinander wiederholt und doch jedesmal so plötzlich und gleichmäßig wie möglich erfolgen; es wird daher nicht durch die Unterbrechung des Hauptstromes bewirkt, welche bei diesen starken Strömen stets mit heftiger Bogenbildung an der Unterbrechungsstelle verbunden sein würde, sondern durch Kurzschluß des Bogens. Dieser

geschieht durch eine Art von Kummutator K, eine durch Motor getriebene Schieferscheibe mit zwei Kontakten, die zusammen mit einer Schleiffeder während jeder Umdrehung zwei Kurzschlüsse des Bogenstromes bewirken.

7. Die Spektralflammen müssen jedesmal in einem bestimmten gleichen Zeitpunkt nach dem Kurzschluß dem Auge sichtbar gemacht werden. Dies geschieht durch eine auf derselben Achse wie der Kommutator befestigte Scheibe S von 70 cm Durchmesser, die so gelagert ist, daß sie für gewöhnlich den vom Bogen kommenden Lichtstrahlen nahe beim Brennpunkt L des Spektroskopkollimators den Weg versperrt. Nur an zwei gegenüberliegenden Stellen sind Schlitze in die Scheibe geschnitten, die während der Rotation erst im Augenblick des Kurzschlusses den Strahlengang zum Spektroskop öffnen. Solche Spektralflammen, die nur ausgesandt werden, so lange der Bogen Stromzufuhr erhält, sind daher jetzt überhaupt nicht im Spektroskop zu sehen, dagegen sind alle diejenigen sichtbar, die nach dem Kurzschluß noch nachleuchten.

Zur Messung ihrer Lebensdauer ist folgende Einrichtung getroffen: Die in die Scheibe S geschnittenen Schlitze verlaufen nicht radial, sondern schief, wie dies aus Fig. 3 zu ersehen ist. Steht das Spektroskop an der Stelle a hinter der Scheibe, so erblickt es durch den Schlitz gerade dann den Lichtbogen, wenn er kurzgeschlossen, also stromlos wird. Verschiebt man aber das Spektroskop hinter der Scheibe weiter und weiter bis gegen b nach außen[1]), so wird wohl wieder der Bogenstrom bei derselben Scheibenstellung ausgeschaltet wie früher, aber dann muß sich die Scheibe erst noch um den Winkel α weiter drehen, bis der betreffende Schlitz den Strahlengang zum Spektroskop öffnet. Jetzt ist also das Bogenspektrum erst nach Ablauf derjenigen Zeit beobachtbar, die die Scheibe zum Durchlaufen des Winkels α braucht. Spektralflammen, die kürzer nachleuchten, sind dann überhaupt nicht mehr zu sehen. Man kann auf diese Weise durch Verschiebung des Spektroskops von a gegen b das Bogenspektrum zu jeder beliebigen Zeit

1) Die Breite des Schlitzes wächst dabei nach außen hin in der Art, daß die Zeiten, während deren der Strahlengang offen bleibt, im Falle a und b die gleichen sind.

(natürlich mit gewisser oberer Grenze) nach dem Kurzschluß des Stroms untersuchen und diejenigen Verschiebungsstellen an einer Skala ablesen, an denen die einzelnen Spektralflammen aufhören zu leuchten. Es ist dann leicht, die diesen Verschiebungen entsprechenden Nachleuchtzeiten der Flammen zu ermitteln.

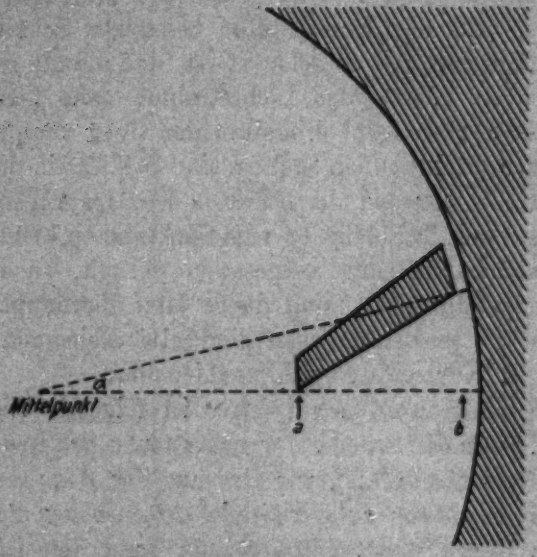


Fig. 3.

In Wirklichkeit läßt sich allerdings die Verschiebung nicht in der jetzt angedeuteten Weise ausführen, daß man das Spektroskop weiter und weiter hinter der Scheibe nach außen rückt, denn damit würde ja überhaupt der Strahlengang zerstört; sondern man muß statt dessen die rotierende Scheibe selbst und mit ihr natürlich auch den Kommutator und Motor in Richtung des Pfeiles in Fig. 1 verschieben. Dies wird dadurch ermöglicht, daß das ganze rotierende System, Scheibe, Kommutator, Motor, auf einem Wagen fahrbar aufgebaut ist.

8. Zur Berechnung der Zeiten aus den gemessenen Verschiebungen muß die Umlaufgeschwindigkeit von Scheibe und Kommutator immer genau bekannt und konstant sein. Zu ihrer ständigen Überwachung ist mit der gemeinsamen Achse der beiden eine kleine Dynamomaschine gekuppelt, deren Feld-

magnet durch einen fremden Gleichstrom erregt wird. Der bei der Rotation erzeugte Ankerstrom zeigt in einem Drehspulzeigergalvanometer, immerfort ablesbar, die gerade vorhandene Geschwindigkeit an. Nur muß natürlich die ganze Einrichtung ursprünglich geeicht werden.

Im Laufe der Messungen sind drei verschiedene Geschwindigkeiten verwendet worden, gewöhnlich 5,10 Umdr./Sek. Bei manchen Flammen aber war die Nachleuchtdauer sehr groß, so daß die mögliche Verschiebung der Scheibenschlitze gegen das Spektroskop zu ihrer Messung nicht mehr ausreichte. Durch Einführen kleinerer Umlaufsgeschwindigkeiten gelang es, die Zeit zwischen Kurzschließen des Bogens und Öffnen des Strahlenganges durch die Schlitze den großen Lebensdauern anzupassen. In solchen Fällen wurden die Geschwindigkeiten 2,86 Umdr./Sek. und 2,00 Umdr./Sek. gebraucht.

9. In einigen Fällen war es von Interesse, auch die Nachleuchtdauern derselben Spektralflammen an verschiedenen Stellen des Lichtbogens miteinander zu vergleichen. Zu diesem Zweck wurde das Spektroskop wieder mit seinem Spalt versehen und die Linse *O* durch eine bedeutend größere von 118 mm Öffnung und 600 mm Brennweite ersetzt, die sehr große Bilder des Lichtbogens auf der Spaltfläche erzeugte. Durch seitliches Verschieben der Linse und damit auch des Bogenbildes konnte man das Licht verschiedener Flammenquerschnitte durch den Spalt im Spektroskop beobachten. Messungen wurden an den drei in Fig. 2 mit α, β, γ bezeichneten Querschnitten angestellt.

III. Messungsergebnisse.

10. Untersucht wurden die Metalle Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium; Magnesium, Calcium, Strontium, Barium; ferner Kupfer, Zink und Aluminium; und zwar zunächst alle nach der objektiv-spektroskopischen Methode. Quecksilber war bereits bei Vorversuchen auf photographischem Wege untersucht worden; vgl. unter C. Für jede Spektralflamme sind zwei verschiedene Zeiten gemessen worden. Neben dem vollkommenen Verschwinden läßt sich nämlich noch ein zweiter Zeitpunkt deutlich unterscheiden. Während des ungehinderten Brennens des Bogens zeigen die Flammen in der Nähe der

Ansatzstelle an den Kohlen bedeutend größere Helligkeit als weiter außen (vgl. Fig. 4 a), was jedenfalls von der größeren Dampfkonzentration in der Nähe der Kohlen herrührt. Wird der Strom unterbrochen, so hört die Dampfnachfuhr aus der positiven Kohle auf und die größere Dichte der leuchtenden Atome in ihrer Nähe vergeht schnell. Nach kurzer Zeit sieht die Flamme bei den Kohlen nicht mehr heller aus, sondern

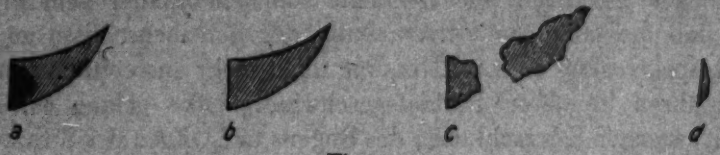


Fig. 4.

sie erscheint überall gleich blaß. Der Zeitpunkt, wo dieser Zustand eintritt, ist gut zu beobachten und wurde daher überall mitgemessen. In den folgenden Tabellen ist die Zeit des Aufhörens der Dampfnachfuhr mit u, die des vollkommenen Verschwindens der Flamme, also ihre Nachleuchtdauer mit v überschrieben. Die Zeiten selbst sind in Zehntausendsteln von Sekunden angegeben: z. B. bedeutet 61 eine Dauer von 0,0061 Sekunden.

Die Serienbezeichnung entstammt wie bei Hrn. Hörnle dem Kayserschen Handbuch[1]), bzw. bei den Erdalkalien und anderen Metallen den Untersuchungen von Saunders.[2]) Es bedeutet

PH eine Hauptserie von Paaren,
P_1 eine erste Nebenserie von Paaren,
P_2 eine zweite Nebenserie von Paaren,
T eine Hauptserie von Tripletten,
T_1 eine erste Nebenserie von Tripletten,
T_2 eine zweite Nebenserie von Tripletten,
SL_1 eine erste Nebenserie von Einzellinien,
SL_2 eine zweite Nebenserie von Einzellinien,
SL_3 eine ultraviolette Serie von Einzellinien besonderen Typs,
SL deren zugehörige Hauptserie,
ASL Außerserienlinien.

Ferner:

T_e eine Serie enger Tripletten,
Bd ein Band,
n die Laufzahl des betreffenden Seriengliedes.

1) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie.
2) R. A. Saunders, Astrophys. Journ. 32. S. 158. 1910.

A. Alkalien.

11. Für die Alkalien wurden folgende Nachleuchtdauern gefunden:

Tabelle 1.

Flammenbilder.

Hauptserie				1. Nebenserie				2. Nebenserie			
Lithium		u	v			u	v			u	v
PH $n=3$	rt 10	26	61	P_1 $n=3$	rt 10	13	42				
				P_1 $n=4$	bl 9	8	23	P_2 $n=4$	gr 7	5	15
				P_1 $n=5$	vl 8	4	15	P_2 $n=5$	vl 5	3	12
Natrium											
PH $n=3$	ge 10	18	156								
				P_1 $n=4$	gr 8	6	31	P_2 $n=4$	rt 8	2	9
				P_1 $n=5$	gr 6	7	25	P_2 $n=5$	gr 6	5	16
				P_1 $n=6$	bl 4	—	20	P_2 $n=6$	gr 4	—	11
Kalium						u	v				
PH $n=4$	vl 8	4	18								
				P_1 $n=5$, P_2 $n=5$		ge 6,7	2	7			
				P_1 $n=6$, P_2 $n=6$		gr 4,5	2	11			
Rubidium						u	v			u	v
PH $n=4$	vl 8	10	67								
				P_1 $n=5$ I	rt 4	4	13	P_2 $n=5$ I	rt 2	—	4
				P_1 $n=6$	gr 3	4	8				
Cäsium											
PH $n=4$ II	bl 8	11	150								
				P_1 $n=6$ I	rt 2	5	23				
				P_1 $n=6$ II	rt 4	6	38				
				P_1 $n=7$ I	gr 4	2	21				
				P_1 $n=7$ II	gr 6	6	30				

Hier ist für jede Flamme die Farbe und die nach einer von 1—10 laufenden Skala geschätzte Helligkeit noch besonders mit angegeben, z. B. „rt 10“: rot, Stärke 10. Die römischen Ziffern I und II bedeuten die erste bzw. zweite Komponente eines Paares. Da beim Kalium die Flammen P_1 und P_2 $n=5$, ebenso P_1 und P_2 $n=6$ zu nahe beisammen liegen, war getrennte Beobachtung unmöglich.[1]) Außerdem ist das Messen an P_1 und P_2 $n=5$ stets stark gestört durch das helle, sehr benachbarte D des Na, das immer als Verunreinigung auftritt.

1) Vgl. dagegen die späteren Beobachtungen mit Spalt (14).

12. Die absolute Bedeutung sämtlicher Zeitangaben der Tab. 1 ist nicht sehr groß, denn sie sind sämtlich, wie die Versuche zeigten, in hohem Maße von den gerade vorhandenen äußeren Umständen abhängig. Von merklichem Einfluß auf die gemessenen Zeiten war die durch den Abstand der Kohle bedingte Größe des Lichtbogens, ferner die in der Kohle vorhandene Metallsalzmenge, gelegentlich auch Wasser in den Salzen, Luftbewegungen im Raum und andere unübersehbare Einflüsse. Dagegen blieb die Verschiedenheit der Umdrehungsgeschwindigkeiten trotz der damit verbundenen Variation in der absoluten Auslöschungszeit des Bogens ohne Wirkung. Ebenso war die Veränderung der Stromstärke für sich allein ohne Einfluß.

So gut es möglich war, wurden alle Verhältnisse konstant gehalten. Trotzdem zeigen zu verschiedenen Zeiten ausgeführte Messungen an demselben Spektrum bedeutende Unterschiede, wie folgende Zahlen aus zwei am Natrium angestellten Einzelbeobachtungsreihen dartun mögen:

Tabelle 2.

1. Versuch.

	u	v		u	v		u	v
$PH\,n=3$	8	175						
			$P_1\,n=4$	7	20	$P_2\,n=4$	3	6
			$P_1\,n=5$	4	15			

2. Versuch.

	u	v		u	v		u	v
$PH\,n=3$	21	137						
			$P_1\,n=4$	5	34	$P_2\,n=4$	2	10
			$P_1\,n=5$	8	28			

In Tab. 1 sind die für Li, Na und K angegebenen Zahlen Mittelwerte aus einer Anzahl von solchen einzelnen Versuchsreihen wie in Tab. 2. Die Angaben für Rb und Cs dagegen stammen von nur je einer Versuchsreihe. Dagegen sind aber auch hier sämtliche Zahlen Mittel aus einer größeren Reihe von Einstellungen. Jedenfalls kann man ohne Bedenken die Zeitangaben innerhalb eines einzigen Metalls miteinander vergleichen. Ein zusammenfassender Überblick über die Zahlen verschiedener Metalle ist an sich unsicherer, dürfte aber doch

bei den sorgfältig gebildeten Mittelwerten für Li, Na und K einwandfreie, bei den Einzelversuchsreihen für Rb und Cs qualitativ vergleichbare Werte liefern.

13. Mit besonderer Sorgfalt konnte das Verschwinden der *D*-Flamme des Natriums $PH\,n = 3$ untersucht werden, wobei sich folgende Einzelheiten ergaben: Zunächst hatte die Flamme das schon früher beschriebene Aussehen wie alle Flammen unmittelbar nach dem Kurzschluß des Bogens (vgl. Fig. 4a). Die helle Stelle größerer Dampfkonzentration in der Nähe der Kohlen verschwand nach 0,0018 Sek. (vgl. Tab. 1) und die Flamme nahm das gleichmäßig matte Aussehen von Fig. 4b an. Nach Ablauf von 0,0072 Sek. nach Kurzschluß des Stromes riß der äußere Teil der Flamme vom inneren ab und flatterte mehr und mehr in die Höhe (Fig. 4c), bis er schließlich am Ende von 0,0156 (vgl. Tab. 1) ganz erlosch. Inzwischen zog sich der zurückgebliebene Stumpf immer mehr gegen die Kohlen hin zusammen, ohne jedoch hinter der Lamelle zu verschwinden. Die zeitliche Untersuchung wurde ausgedehnt, so weit es überhaupt mit der vorhandenen Versuchsanordnung möglich war, aber immer noch blieb der schwach glimmende Stumpf der *D*-Flamme zu erkennen (Fig. 4d). Sein Nachleuchten dauert sicherlich länger als 0,021 Sek.

Die Erscheinung ist wohl so zu erklären: Setzt der elektrische Strom aus, so hört sofort mit der starken Dampfentwicklung auch das sonst heftige Hinaustreiben der Atome in die äußeren Flammenteile auf. Nur die einmal ausgeschleuderten leuchtenden Metallatome schießen weiter gegen das Ende der Flamme, während vom Kern des Bogens keine neue Nachfuhr mehr erfolgt. Deshalb muß die Flamme losreißen und nach außen zerflattern. Nimmt man an, daß der oben beschriebene Riß in der *D*-Flamme ursprünglich nahe der Kohle in dem Augenblick entstand, als der Strom ausgeschaltet wurde, so läßt sich für das Fliegen der leuchtenden Metallatome nach außen eine Geschwindigkeit von 140 cm/Sek. berechnen. Es ist dies eine Geschwindigkeit, die z. B. bei der Bunsenflamme vorkommt, also bei den Bogenflammen kurz nach Entziehung der Energiezufuhr durch den Strom auch zu erwarten ist. Unsere Erklärung des Risses wird hierdurch wohl bestätigt.

Der noch länger nachleuchtende Stumpf (Fig. 4d) ist offenbar identisch mit den kleinen, auch mit bloßem Auge sichtbaren Flämmchen, die noch längere Zeit um beide glühenden Kohlen spielen und ebenfalls noch Metalldampf enthalten.

14. Um alle diese Erscheinungen noch genauer verfolgen zu können, wurden die schon angedeuteten Beobachtungen mit dem mit Spalt versehenen Spektroskop (9.) an den in Fig. 2 mit α, β, γ bezeichneten Stellen der Bogenflamme ausgeführt, und zwar nur an den Metallen Li, Na, K. Die Zahlen der Tab. 3 geben die Nachleuchtzeiten der einzelnen Spektrallinien in Zehntausendsteln von Sekunden, gemessen an den Querschnitten α, β, γ.

Tabelle 3.

Spaltbeobachtungen.

Hauptserie				1. Nebenserie				2. Nebenserie			
Lithium	α	β	γ		α	β	γ		α	β	γ
$PH\ n=3$	13	18	33	$P_1\ n=3$	30	31	48				
				$P_1\ n=4$	30	33	13	$P_2\ n=4$	20	22	5
				$P_1\ n=5$	9	14	—	$P_2\ n=5$	7	12	—
Natrium											
$PH\ n=3$	>210	124	124								
				$P_1\ n=4$	12	21	—	$P_2\ n=4$	4	6	—
				$P_1\ n=5$	15	23	—	$P_2\ n=5$	10	9	—
				$P_1\ n=6$	13	16	—	$P_2\ n=6$	8	7	—
Kalium											
$PH\ n=4$	20	35	40								
				$P_1\ n=5$	15	26	37	$P_2\ n=5$	11	17	37
				$P_1\ n=6$	19	38	32	$P_2\ n=6$	14	33	32
				$P_1\ n=7$	16	34	—				
				$P_1\ n=8$	11	—	—				

Besonders große Schwierigkeit bereitete die Messung der Zeiten an der Stelle γ, da dort die Bogenstichflamme fast ununterbrochen flackert. Deshalb ist auch diesen Zeitangaben das geringste Gewicht beizumessen. Ein Blick über das verschiedene Verhalten der Spektrallinien bei α, β, γ (Tab. 3) zeigt aber im allgemeinen ein Anwachsen der Nachleuchtzeiten, je weiter man sich von den Bogenkohlen entfernt, wie dies nach den obigen Überlegungen beim Zerflattern der Flamme

ja auch sein muß. Dagegen tritt das noch längere Nachleuchten des zusammenschrumpfenden Flammenrestes nur beim Natrium in Erscheinung. Daß bei den anderen Linien nichts derartiges beobachtet werden konnte, ist darauf zurückzuführen, daß deren Flammenhüllen gewöhnlich nicht zwischen den Beobachtungsstellen α und β, sondern noch näher an den Kohlen abreißen, wie dies im Objektivspektroskop gelegentlich deutlich kontrolliert werden konnte.

Ein Vergleich der Zahlen aus Spalte v der Flammenbeobachtungen (Tab. 1) mit denen der Spaltbeobachtungen (Tab. 3) ergibt im wesentlichen ähnliche Nachleuchtzeiten. Größere Unterschiede, wie sie etwa bei Li, $PH\,n=3$ und K, $PII\,n=4$ zu sehen sind, dürften wohl hauptsächlich physiologischen Ursprungs sein. Denn es ist für das Auge ein wesentlicher Unterschied, zumal bei verschiedenen Farben, ob es das Verschwinden der Flammenfläche in dem mattleuchtenden kontinuierlichen Grund oder das Auslöschen einer sehr schmalen Spektrallinie zu beobachten hat.

15. Bei dem Versuch, aus sämtlichen gemessenen Nachleuchtzeiten eine Gesetzmäßigkeit herauszufinden, störten immer die scheinbar durch physiologische Einflüsse stark getrübten Ergebnisse für rote Flammen. Um über die Größe solcher Fälschungen etwas aussagen zu können, wurde an einer besonderen Versuchsanordnung die Augenempfindlichkeit des Beobachters in verschiedenen Spektralbezirken geprüft. Das weiße Licht eines Nernstfadens von bekannter schwarzer Temperatur ($T = 2450°$ abs) wurde durch einen Spalt in demselben Spektroskop beobachtet, mit dem auch die Zeitmessungen ausgeführt waren. In den Teil des Strahlengangs, in dem das Licht parallel lief, waren hintereinander drei Nicolsche Prismen eingeschaltet, durch die die Strahlungsenergie beliebig und meßbar abgeschwächt werden konnte. Das erste hatte das Licht zu polarisieren, das zweite mußte die aus der Wien-Planckschen Formel berechnete Energie der gerade beobachteten Spektralfarbe auf ein für alle Farben gleiches Maß herunterdrosseln. Die so künstlich auf dieselbe Energie gebrachten Farben wurden im Spektroskop durch ein Diaphragma im Okular beobachtet, während man zugleich das dritte Nicolsche Prisma langsam so weit verdrehte, bis nichts mehr zu

sehen war. So konnte man also jeweils diejenige Energie messen, die für das Auge unter den Umständen der Flammenbeobachtung die Grenze für die Sichtbarkeit einer Spektralfarbe bildet.

Tab. 4 gibt einen Überblick über diese physiologische Nebenuntersuchung, welche zunächst nur Bedeutung für die Empfindlichkeit des speziellen Beobachters, damit aber zugleich auch uneingeschränkte Gültigkeit für das hier in Frage stehende Beobachtungsmaterial hat. Sie enthält Verhältniszahlen derjenigen Energien, bei denen die Grenze der Sichtbarkeit der einzelnen Spektralfarben liegt.[1])

Tabelle 4.

	λ in $\mu\mu$	Grenzenergie		λ in $\mu\mu$	Grenzenergie
violett	405	6,1	grün	530	2,2
	450	3,3		550	3,3
blau	480	2,7		570	25,8
	490	1,0	gelb	590	96,3
grün	500	1,7	rot	610	200 0
	510	2,2		640	516,5
	520	2,5		670	780,0

Man sieht, die größte Empfindlichkeit des Auges, die bei gewöhnlicher, mittlerer Helligkeit mehr nach Gelb zu liegt, rückt bei solch schwachen Lichteindrücken weit ins Blaugrün. Das Maximum der Empfindlichkeit findet sich bei $\lambda = 490\ \mu\mu$. Von da an nimmt sie gegen das violette Ende des Spektrums nur wenig ab. Geht man dagegen weiter gegen Gelb, so bedarf es schon unverhältnismäßig größerer Energie, um im Auge einen Lichteindruck hervorzurufen. Weiter und weiter nach

1) Die Zahlen der Tabelle stimmen annähernd mit den von König und Brodhun für ihre Augen gefundenen Werten überein (Sitzungsber. d. Berl. Ak. 1888 S 917. 1889. S. 641) Dagegen zeigen sich größere Abweichungen gegenüber den Angaben von Ebert (Wiedem. Ann. 33. S. 136. 1888) und Langley (Amer c. Journ. of science and arts. 3. Series. 36. S. 359. 1882), die offenbar daher rühren, daß beide Forscher zu ihrer Untersuchung das Licht der Sonne benutzten, dessen spektrale Zusammensetzung nach Durchsetzung der veränderlichen Erdatmosphäre nicht als konstant angesehen werden darf. Es erscheint auch das Maximum der Strahlungsenergie viel zu weit im Rot angenommen.

Rot endlich nimmt die Empfindlichkeit des Auges in noch weit stärkerem Maße ab. Demnach hätte man also, wollte man bei den beobachteten Nachleuchtzeiten gleiche Energieverhältnisse betrachten und dabei etwa die im Blaugrün gefundenen Werte als Norm benützen, die im Rot gemessenen Zahlen bedeutend zu vergrößern, in geringerem Maße auch die im Gelb und um kleine Beträge diejenigen im Grün und Violett.

16. Berücksichtigt man nun alle besprochenen Einflüsse, so lassen die Tabellen 1 und 3, obgleich die quantitative Reduktion auf absolute Intensitäten nicht durchgeführt ist, die folgenden durchgehenden Gesetzmäßigkeiten doch unzweifelhaft erkennen:

a) Innerhalb eines jeden Metalls zeigen die Flammen der Hauptserie bei weitem die größte Lebensdauer nach Ausschalten des Lichtbogens. Von bedeutend geringerer Dauer sind die Flammen der ersten, am kürzesten leuchten die der zweiten Nebenserie.

b) Innerhalb aller Nebenserien nimmt die Nachleuchtdauer mit wachsendem n ab. Ordnet man also umgekehrt die ganzen Alkalispektren nach den an ihnen gemessenen Nachleuchtzeiten, so erhält man genau dieselbe Serieneinteilung wie durch die räumliche und die arithmetische Gruppierung.

c) Dieselbe Abnahme der Nachleuchtdauer mit steigendem n ist auch bei einem Gesamtüberblick über die Hauptserienflammen ($n=3$ und $n=4$) aller Alkalien zu bemerken.

d) Auffallend ist dabei außerdem die Erscheinung, daß bei Flammen mit demselben n die Nachleuchtdauer mit dem Atomgewicht wächst.

Daß dies nicht auch bei den Nebenserien zu bemerken ist, hat seinen Grund wohl darin, daß diese Nachleuchtdauern an und für sich so klein sind, daß die hier zu erwartenden Unterschiede von den beim Übergang von einem zum anderen Metall doch recht großen Schwierigkeiten des Vergleichs ganz verwischt werden.

B. Erdalkalien und andere Metalle.

17. Die Spektra der Erdalkalien Mg, Ca, Sr, Ba sowie der anderen untersuchten Metalle Cu, Zn, Al sind bedeutend komplizierter gebaut, als die der Alkalien. Es ist nicht häufig,

daß mehrere ein und derselben Serie angehörende helle Linien in das hier allein behandelte sichtbare Gebiet fallen, und schwache Linien zu beobachten, verbietet die Versuchsanordnung. Denn die vor dem Spektroskop rotierende Scheibe öffnet ja immer nur während sehr kurzer Zeiträume den Lichtweg. Daher müssen die Spektrallinien schon eine gewisse Helligkeit besitzen, um überhaupt beobachtet werden zu können. Es war deshalb nur selten möglich, mehrere Linien derselben Serie eines Spektrums zu messen. Meistens konnten nur die hellsten Linien der verschiedenen Serien und ferner noch Außerserienlinien beobachtet werden.

Daher war es auch zwecklos, die hier gefundenen Ergebnisse nach Serien und innerhalb dieser nach steigendem n einzuteilen, wie dies bei den Alkalien geschah, sondern sie sind einfach nach der Größe ihrer Nachleuchtzeiten v geordnet. Zu den allgemeinen Serienbezeichnungen sind noch die Wellenlängen hinzugefügt, abgerundet auf ganze $\mu\mu$.

Eine weitere Erschwerung der Messungen ist der hier viel häufiger als bei den Alkalien (K) auftretende Umstand, daß mehrere fast ganz gleich helle Linien so nahe beisammen liegen, daß sie als Flammen im Objektivspektroskop während der Messungen nicht mehr auseinandergehalten werden können. Solche Fälle sind in den Bemerkungen der Tabellen besonders angeführt. Außerdem finden sich dort noch Angaben über die Herkunft der recht zahlreich beobachteten Bänder. Die für diese angegebenen Wellenlängen bezeichnen übrigens nur ungefähr ihre Grenzen.

18. Wenn man berücksichtigt, daß alle Messungen, wie dies früher unter 15. angegeben wurde, auch hier durch die verschiedene Farbenempfindlichkeit des Auges beeinflußt sein müssen, so lassen sich auch bei diesen Beobachtungen ähnliche Gesetzmäßigkeiten vermuten wie bei den Alkalien. Nach Korrektion des physiologischen Einflusses[1]) würde jedenfalls die Nachleuchtdauer von SL_2 504 des Ca diejenige von SL_2 488 übersteigen. Damit hätte man in den Zahlen des Ca ein einziges Beispiel dafür, daß die Nachleuchtszeiten abnehmen,

1) Auch der *Helligkeit*, die bei SL_2 488 10, aber bei SL_2 504 nur 8 beträgt.

Tabelle 5.

Serienbezeichnung	λ in $\mu\mu$	u	v	Größe	Bemerkungen
Magnesium					
Bd	500—495	—	71	*S*	MgO
T_2	517	10	65	II	
SL_1 $n=4$	553	—	7	III	
SL_1 $n=5$	470	2	7	III	
Calcium					
Bd	558—547	—	107	(*S*)	Ca Metall?
SL	423	14	75	*S*	
Bd	625—615	31	74	(*S*)	Ca; $CaCl_2$
Bd	600—590	22	72	(*S*)	Ca
Bd	610—602	19	69	(*S*)	Ca; CaF_2?
T_1	445	10	52	I	
ASL	586	—	44	I	Darüber *Bd.* CaF_2 590—570
ASL	527	5	14	I	526, dreifach, stört
Te	459	4	11	(I)	
ASL	560	3	11	I	560—586 störende Linien
SL_2	488	5	9	I	
SL_2	504	—	7	I	
Strontium					
SL	461	6	94	*S*	
Bd	638—630	32	78	(*S*)	$SrCl_2$
Bd	662—655	25	57	(*S*)	$SrCl_2$
PH	422	5	21	I	
T_1	496	5	17	I	
PH	408	—	14	I	
ASL	548	4	12	I	552, 550 stören
ASL	523	3	9	I	525, 522, 515 stören
Barium					
Bd	526—521	11	67	(*S*)	Ba; $BaCl_2$
SL	554	4	20	*S*	
ASL	653	4	12	I	650, 648 stören
ASL	614	4	11	I	
PH	455	5	10	I	
PH	493	3	9	I	
T_1	578	3	8	I	

wenn man von einer Hauptserie (*SL* 423) zur ersten (SL_2 504) und noch weiter zur zweiten Nebenserie (SL_2 488) fortschreitet. An den Flammen SL_1 $n=4$ und $n=5$ des Mg finden wir ferner die Regel bestätigt, daß die Lebensdauer innerhalb der Glieder einer Serie mit wachsendem n abnimmt. Denn die Messung an SL_1 $n=4$ müßte bei Berücksichtigung der Augenempfindlichkeit ja bedeutend größer ausfallen. (Nicht hierher gehören die beiden *PH*-Flammen des Sr und die des Ba, ferner nicht

Tabelle 6.

Serienbezeichnung	λ in $\mu\mu$	n	ν	Größe	Bemerkungen
Kupfer					
Bd	560—550	—	84	(*S*)	$CuCl_2$?
ASL	511	4	27	I	
ASL	570	2	16	I	
ASL	578	4	15	I	
P_1	515	2	14	I	
P_1	522	3	9	I	
Zink					
T_2	481	—	17	II	
T_2	472	—	15	II	
T_2	468	—	12	II	
ASL	636	—	7	III	
Aluminium					
Bd	560—535	—	69	*S*	Al
Bd	530—507	—	37	*S*	Al
Bd	502—484	—	35	*S*	Al
Bd	482—449	—	29	*S*	Al
Bd	675—600	—	13	*S*	Al

die beiden P_1-Flammen des Cu, denn diese bilden jeweils zusammen ein Paar mit demselben n. Ebenso bilden die drei T_2-Flammen des Zn zusammen ein einziges Triplet mit demselben n.) Ein Vergleich der einzelnen Erdalkalien und auch der anderen Metalle untereinander scheint hier noch schwerer durchführbar und mit noch größerer Unsicherheit verknüpft, als bei den Alkalien.

19. Von größter Bedeutung aber ist der Zusammenhang der erhaltenen Nachleuchtszeiten mit den von Hrn. Hörnle[1]) angegebenen Flammengrößen. Diese sind nach der Bezeichnungsweise der Allgemeingruppierung des Hrn. Hörnle in den Tabellen 5 und 6 mit angegeben. Die Größe von Flammen, die sich in der Hörnleschen Arbeit nicht finden, wurde neu bestimmt, was durch Einklammern angedeutet ist. Man erkennt wieder, wie bei den Alkalien, durchgehend ohne Ausnahme die Übereinstimmung der Hörnleschen Größenangaben mit der Reihenfolge der hier gefundenen Nachleuchtdauer.

Zugleich zeigt sich, daß mit der zeitlichen Beobachtungsmethode noch eine bedeutend schärfere Einteilung der einzelnen Spektra erreichbar ist, als mit der räumlichen.

1) A. Hörnle, Diss. Heidelberg 1920. Auch Starks Jahrbuch 1921.

C. Photographische Beobachtungen am Quecksilber.

20. Für die Messung der Nachleuchtdauern war ursprünglich eine photographische Methode versucht und für die Emission der Quarzquecksilberlampe[1]) auch mit Erfolg durchgeführt worden. Das Spektrum fällt eine kurze Zeit hindurch, nämlich während der ersten Hälfte der Öffnungszeit eines Momentverschlusses, auf eine schnell rotierende photographische Trommel, und wird dann dadurch zum Erlöschen gebracht, daß der Bewegungsmechanismus des Momentverschlusses den Lampenstrom ausschaltet. Jede Spektrallinie ruft also auf dem Film einen schwarzen Strich hervor, der um so länger ist, je größer die Nachleuchtdauer der betreffenden Linien nach dem Ausschalten des Lampenstromes ist.

21. Es zeigte sich, daß die Linie 254 $\mu\mu$ alle anderen fast gleichzeitig verschwindenden Linien um 0,0011 Sek. an Lebensdauer übertraf. Diese langlebigste Linie spielt aber andererseits nach Hrn. Hörnle die gleiche Rolle, wie die Hauptserienlinien der Alkalien, d. h. sie wird vorwiegend im Saume emittiert und ist neutralen Atomen zuzuschreiben. Die Resultate der zeitlichen und der räumlichen Beobachtungsmethode decken sich also auch hier wieder vollständig.

IV. Schlußfolgerungen.

22. Sämtliche unter III. A, B, C aufgeführten Nachleuchtzeiten ergeben also ausnahmslos, wenn man sie bei jedem Element nach ihrer Größe anordnet, jeweils ganz genau die gleiche Gruppierung, wie sie auch von Hrn. Hörnle bei Zusammenfassen der Spektralflammen nach ihrer räumlichen Anordnung

1) Damals wurde auch versucht, die Lebensdauern an Alkalispektren auf photographischem Wege zu ermitteln. Jedoch waren die Ergebnisse recht unbefriedigend. Erst jetzt, nachdem mit Hilfe der visuellen Untersuchungen einige Klarheit geschaffen war, konnte man nachträglich stellenweise dieselben Gesetzmäßigkeiten wie bei den neuen Beobachtungen wiederfinden. Etwas deutlicher tritt hervor, daß die Nachleuchtdauer innerhalb einer Serie mit steigendem n abnimmt.

Dieser Fall scheint geeignet, von neuem darzutun, daß die Beobachtung mit dem Auge der photographischen Untersuchungsweise überall dort bei weitem vorzuziehen ist, wo die vorhandene Helligkeit überhaupt zur Beobachtung genügt. (Die Außerachtlassung hiervon hat zum Irrtum der Herren Li Fo Mi und Kayser geführt.)

angegeben wird. Dieses Übereinstimmen der zeitlichen mit der räumlichen Einteilung weist darauf hin, daß beide Erscheinungen auf dieselbe physikalische Ursache zurückzuführen sind. Da die räumliche Anordnung durch die Emissionstemperaturen bedingt wird, so liegt es nahe, auch die zeitliche mit diesen in Zusammenhang zu bringen.

In der Tat werden sicherlich diejenigen Linien nach der Unterbrechung des Lichtbogens zuerst erlöschen, zu deren Erzeugung die höchste Temperatur nötig ist, da ja sofort mit dem Öffnen des Stromes Abkühlung einsetzt. Am längsten nach Ausschalten werden die Linien sichtbar bleiben, zu deren Auftreten es der geringsten Temperatur bedarf. Je kürzer also eine Linie nachleuchtet, um so höher muß die Temperatur sein, die zu ihrer Emission nötig ist.

Im Lichtbogen ist die Temperaturverteilung, wie Hr. Hörnle besonders bestätigte, derart, daß der Saum der Bogenflammen am kühlsten bleibt, während die Temperatur gegen das Innere der Flamme hin beständig zunimmt, und zwar in einer Schichtung, welche an die Flammenform (nicht etwa an die elektrische Stromverteilung) gebunden ist. Demnach müssen notwendigerweise die Linien von kürzester Nachleuchtdauer aus dem Innersten der Bogenflammen stammen, während die Entstehung länger leuchtender Linien ihren Sitz in weiter außen gelegenen Bogenschichten hat. Man kann so aus den Nachleuchtzeiten auch indirekt auf die räumliche Anordnung der Emission schließen und erhält genau dieselbe räumliche Gruppierung, wie sie auch bei den früheren Untersuchungen [1], [2], [3] schon gefunden wurde. Die früheren Beobachtungen werden also durch die vorliegende Arbeit von neuem bestätigt.

23. Durch Zurückführung des zeitlichen Verhaltens auf die Temperaturvorgänge erklärt sich auch leicht die Erscheinung, daß man bei einzelnen Nebenserienflammen mit wachsender Zeit nach dem Ausschalten des Stromes ein deutliches Zusammenschrumpfen wahrnahm trotz des Weiterfahrens der in

---

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 11. S. 636. 1903.

2) Jos. Kramsztyk, Diss. Heidelberg 1914; Ann. d. Phys. 48. S. 875. 1914.

3) A. Hörnle, Diss. Heidelberg 1920. Auch Starks Jahrbuch 1921.

Bewegung befindlichen Flammengase. Denn der Entstehungsraum der Nebenserien zieht sich ja mit dem Sinken der Temperatur rasch mehr und mehr nach dem Flammeninnern hin zusammen, bis schließlich auch im innersten Kern die Abkühlung so weit fortgeschritten ist, daß die Emission der Nebenserie aufhören muß.

Gleichzeitig aber werden mit dem Sinken der Temperatur auch tiefer und tiefer liegende Schichten des Bogens fähiger, die zu Anfang vorzugsweise im Saum vorhandene Hauptserie zu erzeugen. Verschwinden die Nebenserienflammen mit der hohen Temperatur im Bogeninnersten völlig, so wird bald der ganze Flammenraum allein von der Emission der Hauptserie erfüllt, die nur verhältnismäßig niedriger Temperatur bedarf, und die zu Anfang vorhandene Höhlung geht verloren. Dies mag mit ein Grund dafür sein, daß während aller zeitlichen Beobachtungen nie mehr die sonst deutlichen Höhlungen gesehen werden konnten.[1])

Endlich läßt sich die in 16 d) angegebene Erscheinung, daß bei Hauptserienflammen die Nachleuchtzeit mit dem Atomgewicht wächst, ebenfalls im Zusammenhang mit der Temperatur erklären. Man muß nur beachten, daß auch die Emissivität der Metallatome mit dem Atomgewicht zunimmt. Bei großer Emissivität bedarf das Atom nur geringerer Temperatur, um ein Elektron zu verlieren und also bei dessen Rückkehr (d. i. im elektrisch-neutralen Zustand) eine Hauptserienlinie zu erzeugen.[2]) Die Abkühlung kann hier also weiter als bei Metallen geringerer Emissivität fortschreiten, bis die Hauptserienlinien völlig erlöschen. Daß andererseits ein Bogen mit Metalldampf größerer Emissivität überhaupt mit geringerer

---

1) Sicherlich ist dies aber auch z. T. darauf zurückzuführen, daß man überhaupt nicht dauernd dieselbe Bogenflamme im Spektroskop sieht, sondern bei jeder Stromunterbrechung verschwindet die alte und entsteht eine neue Flamme, die oft nicht ganz die Stelle der alten einnimmt. Die meisten so aufeinander folgenden Flammen decken sich nicht genau und rufen in ihrer Gesamtheit im Auge den Eindruck eines verwischten Bildes hervor.

2) P. Lenard, a. a. O S. 231. 242ff. 1905; ferner P. Lenard, Sitzungsber. der Heidelb. Akad. 1914 A. 17. Abschn. 5. S. 27.

Temperatur brennt[1]), zeigt die Beobachtung, daß die *D*-Flamme des Na, die bei Li und K als Verunreinigung mit beobachtet wurde, bei K nur noch 0,0079 Sek. nachleuchtete, während sie bei Li 0,0137 Sek. lang sichtbar war. Kalium erreicht also bei Abkühlung rascher die Grenztemperatur, bei der Na *D* noch leuchten kann, als Lithium.

V. Zusammenfassung.

24. a) Es wird eine Methode angegeben, um die Nachleuchtdauer der einzelnen Spektralflammen nach dem Ausschalten des Bogenstromes quantitativ zu bestimmen.

b) Die Anordnung der Spektralflammen nach ihrer Nachleuchtdauer führt in allen zur Beobachtung gelangten Fällen (Alkalien, Erdalkalien, Cu, Zn, Al, Hg) genau zu den gleichen Resultaten wie die Anordnung nach den Flammengrößen. Die „zeitliche" und die „räumliche" Methode sind also allgemein geeignet, sich gegenseitig zu ergänzen, wobei beide Methoden ihre besonderen Vorzüge und Beschränkungen besitzen.

c) Die Gleichheit des äußeren Resultats läßt sich auf die Gleichheit der physikalischen Grundlage zurückführen. Bei beiden Methoden ist die Temperaturverteilung im Bogen das allein Maßgebende, indem diejenige Emissionsform, welche den höchsten Temperaturbereich erfordert, einerseits bei der räumlichen Methode am weitesten im Innern des Bogens liegt und andererseits bei der zeitlichen Methode die kürzeste Nachleuchtdauer zeigen muß. Mit der vorliegenden Arbeit wird also ein erneuter Beweis für die Richtigkeit der Theorie von der stufenartigen Anordnung der Lichtemission nach der Temperatur des Bogens erbracht.

d) Einzelergebnisse:

α) Bei den Alkalien gelten nach Beseitigung der durch die verschiedene Farbenempfindlichkeit des Auges bedingten Fälschungen folgende Gesetzmäßigkeiten:

1. Die Lebensdauer ist am größten für Flammen der Hauptserie, bedeutend kürzer leuchten diejenigen der ersten, am kürzesten die Flammen der zweiten Nebenserie.

---

1) Von Hrn. Hörnle bereits aus der verschiedenen Breite der Flammen bei Metallen verschiedener Emissivität gefunden. Diss. S. 61 ff.

2. Innerhalb einer jeden Serie nimmt die Lebensdauer bei höheren und höheren Gliedern, also mit wachsendem n ab.

3. Die Lebensdauer wächst mit dem Atomgewicht, d. h. mit steigender Emissivität der Metalle.

4. Die Temperatur des Bogens nimmt mit wachsender Emissivität, also größerer Leitfähigkeit des eingeführten Metalls ab.

β) Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Gesetzmäßigkeiten 1 und 2 auch bei allen anderen untersuchten Metallen die Sätze 3 und 4 wenigstens bei Elementen ein und derselben Vertikalreihe des periodischen Systems zutreffen.

γ) An der D-Flamme des Natriums und indirekt auch an den ganzen Spektren des Li, Na und K konnte der Vorgang des Erlöschens im einzelnen genau studiert werden. Die Bogenflamme zerreißt, da die leuchtenden Metallatome sich ständig mit großer Geschwindigkeit nach außen bewegen (bei Na etwa mit 140 cm/Sek. kurz nach Ausschalten des Stromes), während plötzlich vom erkaltenden Flammenansatzpunkt her nur mehr sehr verminderte Dampfnachfuhr erfolgt. Ein zurückbleibender Flammenstumpf zieht sich nach den Kohlen hin zusammen und leuchtet noch beträchtliche Zeit nach.

δ) Linie 254 des Quecksilbervakuumbogens zeigt gegenüber anderen Hg-Linien zeitlich dasselbe Verhalten wie die Hauptserienlinien der Alkalien gegen ihre Nebenserien.

(Eingegangen 1. Dezember 1921.)

2. *Das elektrische Molekularfeld;* *von Richard Gans.*

Das Verhalten einer Substanz, deren Molekeln nach heutiger Anschauung Systeme elektrischer Ladungen sind, hängt von dem Felde ab, das am Orte einer bestimmten Molekel von den übrigen Molekeln erzeugt wird.

Deshalb ist es von Wichtigkeit, dieses molekulare Feld zu ermitteln. Ich habe mich[1]) mit diesem Problem beim Studium des Paramagnetismus beschäftigt, indem ich meinen Überlegungen einen von Markoff[2]) abgeleiteten Satz der Wahrscheinlichkeitsrechnung zugrunde legte. Markoff macht bei der mathematischen Entwicklung eine Vernachlässigung, schätzt aber den Grad der Annäherung seiner Endformel nicht ab, noch gibt er an, unter welchen Bedingungen dieselbe überhaupt genähert gilt. Laue[3]) sucht die Berechtigung der Markoffschen Vernachlässigung zu begründen, doch ist seine Schlußweise nicht streng. Castelnuovo[4]) hat das Theorem neuerdings nach anderer, einwandfreier Methode wieder abgeleitet, aber unter beschränkenden Bedingungen, die die Anwendbarkeit sehr beeinträchtigen, so daß wir uns seiner Ergebnisse nicht bedienen können, da wir den Satz allgemein brauchen. Schließlich hat Holtsmark[5]) auf Anregung von Debye sich mit der Aufgabe beschäftigt und glaubt, die allgemeine Lösung gefunden zu haben. Jedoch stimmt das auch nicht, da, wie wir sehen werden, das Markoff-Castelnuovosche Resultat nur bei sehr dichter Verteilung der Molekeln

1) R. Gans, Ann. d. Phys. 50. S. 163. 1916.

2) A. A. Markoff, Wahrscheinlichkeitsrechnung. Leipzig u. Berlin 1912. S. 173.

3) M. v. Laue, Ann. d. Phys. 47. S. 857. 1915.

4) G. Castelnuovo, Calcolo delle probabilità. Milano-Roma-Napoli 1919. S. 348.

5) J. Holtsmark, Ann. d. Phys. 58. S. 577. 1919.

gilt, das Holtsmarksche dagegen den Grenzfall äußerst geringer Verteilungsdichte darstellt.

Das alles wird im folgenden bei der Ableitung der strengen und allgemein gültigen Formel klar werden, und zwar werde ich mich, um Raum zu sparen, soweit das möglich ist, auf Holtsmark beziehen.

§ 1. Die Wahrscheinlichkeitsfunktion.

Die Wahrscheinlichkeit, daß die Komponenten des molekularen Feldes A bzw. zwischen den Werten A_x und $A_x + dA_x$; A_y und $A_y + dA_y$; A_z und $A_z + dA_z$ liegt, heiße $W(A_x, A_y, A_z)\, dA_x \cdot dA_y \cdot dA_z$. Da bei vollkommener Unordnung der Teilchen diese Wahrscheinlichkeit nur von der Resultante

$$A = \sqrt{A_x^2 + A_y^2 + A_z^2}$$

abhängen kann, so daß als Volumelement des A-Raumes $4\pi A^2 dA$ gewählt werden kann, so wollen wir der Kürze halber die Wahrscheinlichkeit, daß der absolute Wert des Vektors zwischen A und $A + dA$ liegt, mit Benutzung desselben Funktionszeichens W durch $W(A)\,dA$ bezeichnen, so daß also

$$W(A) = 4\pi A^2 W(A_x, A_y, A_z)$$

wird. Ganz allgemein soll also $W(\gamma)$ die durch $d\gamma$ dividierte Wahrscheinlichkeit dafür sein, daß γ zwischen γ und $\gamma + d\gamma$ liegt. Diese Bezeichnungsweise wird im folgenden die Ausdrucksweise vereinfachen.

Nach Holtsmark (siehe seine Formel (8)) ist

$$(1)\quad W(A_x, A_y, A_z) = \frac{1}{8\pi^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi\, d\eta\, d\zeta\, e^{-i(\xi A_x + \eta A_y + \zeta A_z)} J^N,$$

wo

$$(2)\quad J = \frac{\int e^{i(\xi h_x + \eta h_y + \zeta h_z)}\, w\, d\tau}{\int w\, d\tau}$$

ist und N die Anzahl Molekeln, h_x, h_y, h_z die Komponenten des von einer Molekel am Orte der ausgezeichneten Molekel hervorgerufenen Feldes, $d\tau$ das Volumelement eines Raumes bezeichnet, dessen Koordinaten die die Lage der Molekel bestimmenden Parameter sind. Im Falle von Dipolen bestimmt sich die Lage z. B. durch die Koordinaten x, y, z des Mittel-

punktes des Dipols und durch zwei Winkel γ, ψ, die die Achse des Dipols festlegen. Hier wäre also etwa

$$d\tau = dx\,dy\,dz\,d\gamma\,d\psi$$

zu setzen. $w\,d\tau$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Teilchen in $d\tau$ liegt, und die Integrationen in (2) beziehen sich auf den ganzen Raum τ, in dem die Teilchenmittelpunkte überhaupt liegen können.

Führen wir den absoluten Wert ϱ des Vektors mit den Komponenten ξ, η, ζ ein und bezeichnen $\sphericalangle(\varrho, A) = \Theta$; $\sphericalangle(\varrho, h) = \vartheta$, so wird

$$W(A) = \frac{A^3}{\pi} \int_0^\infty \int_0^\pi \varrho^2\,d\varrho \sin\Theta\,d\Theta\,e^{-i\varrho A\cos\Theta} J^N; \tag{3}$$

$$J = \frac{\int e^{i\varrho h\cos\vartheta} w\,d\tau}{\int w\,d\tau}. \tag{4}$$

Die Integration bzgl. Θ läßt sich in (3) ohne weiteres ausführen und ergibt

$$W(A) = \frac{2A}{\pi} \int_0^\infty \varrho\,d\varrho \sin(\varrho A) \cdot J^N. \tag{5}$$

Zur Berechnung von J entwickeln wir $e^{i\varrho h\varrho\cos\vartheta}$ in die Reihe

$$e^{i\varrho h\cos\vartheta} = \sum_{x=0}^{\infty} \frac{(ih\varrho\cos\vartheta)^x}{x!}. \tag{6}$$

J ist dann nach (4) der Mittelwert dieser Summe über alle N-Teilchen. Diesen Mittelwert können wir folgendermaßen bilden. Zuerst berechnen wir den Mittelwert der Summe über alle Teilchen, die in einer Kugelschale der Radien r und $r + dr$ liegen, deren Zentrum die ausgezeichnete Molekel bildet. Dann multiplizieren wir mit $\frac{4\pi n s^3\,dr}{N}$, unter n die Anzahl Teilchen je Volumeinheit verstanden, und integrieren über den ganzen den Mittelpunkten der Molekeln zur Verfügung stehenden Raum, d. h. von $r = s$ bis $r = \infty$, wo s den Molekulardurchmesser bedeutet.

ϱ ist hierbei ein im Raum fester Vektor, der mit der Achse eines räumlichen Polarkoordinatensystems zusammenfallen möge. Da aus Symmetriegründen ein bestimmtes h für

jedes $\vartheta = \sphericalangle(\varrho, h)$ gleich wahrscheinlich ist, so können wir ohne weiteres in (6) den Mittelwert über alle ϑ bilden. Dabei zeigt sich, daß nur die geraden $\varkappa (\varkappa = 2\nu)$ Beiträge liefern, und es ergibt sich

$$J = \frac{4\pi n}{N} \int_0^\infty r^2\, dr \sum_{\nu=0}^{\infty} (-1)^\nu \varrho^{2\nu} \frac{[h^{2\nu}]}{(2\nu+1)!}, \tag{7}$$

unter $[h^{2\nu}]$ den Mittelwert von $h^{2\nu}$ über alle möglichen Anordnungen der Teilchen der unendlich dünnen Kugelschale verstanden.

Trennen wir von der Summe in (7) den $\nu = 0$ entsprechenden Term ab und berücksichtigen, daß

$$\frac{4\pi n}{N} \int_0^\infty r^2\, dr = 1$$

ist, so folgt

$$J = 1 - \frac{4\pi n}{N} \sum_{\nu=1}^{\infty} (-1)^{\nu-1} \frac{\varrho^{2\nu}}{(2\nu+1)!} \int_0^\infty [h^{2\nu}]\, r^2\, dr. \tag{8}$$

Wir haben nun h^2 durch die Lage des Teilchens auszudrücken, und zwar wollen wir, wie Holtsmark, den Fall von Ionen der Ladung ε, den von Dipolen des Moments m und den von achsensymmetrischen Quadrupolen der charakterisierenden Konstanten Δ (Holtsmarks Δ) behandeln. Dann ergibt sich (vgl. Holtsmark, S. 587 und 590), wie eine einfache Rechnung lehrt,

$$\text{(9)} \quad \begin{cases} \text{für Ionen} & h^2 = \dfrac{\varepsilon^2}{r^4}, \\ \text{für Dipole} & h^2 = \dfrac{m^2}{r^6}(1 + 3\cos^2\gamma), \\ \text{für Quadrupole}^1) & h^2 = \dfrac{9}{4}\dfrac{\Delta^2}{r^8}(1 - 2\cos^2\gamma + 5\cos^4\gamma). \end{cases}$$

1) Die Holtsmarkschen Formeln (22) sind falsch, sie müssen lauten:

$$h_x = -\frac{3\Delta x}{2r^5}(1 - 5\cos^2\gamma); \quad h_y = -\frac{3\Delta \cdot y}{2r^5}(1 - 5\cos^2\gamma);$$

$$h_z = -\frac{3\Delta \cdot z}{2r^5}(1 - 5\cos^2\gamma) - \frac{3\Delta \cdot z}{r^5}.$$

Daher gelten auch die numerischen Werte seiner Schlußfolgerungen für Quadrupole nicht.

Hier bedeutet γ den Winkel, den die Achse des Teilchens mit r bildet. Zusammenfassend können wir diese drei Formeln schreiben:

$$h_p^2 = \frac{x_p^2 Z_p^2}{r^{2p}}, \tag{10}$$

wo für Ionen, Dipole und Quadrupole p bzw. die Werte 2, 3, 4 hat und

$$\begin{cases} Z_2^2 = 1; & Z_3^2 = 1 + 3\zeta^2; & Z_4^2 = \frac{9}{4}(1 - 2\zeta^2 + 5\zeta^4) \\ x_2 = \varepsilon; & x_3 = m; & x_4 = \Delta \end{cases} \tag{11}$$

ist mit $\zeta = \cos\gamma$.

Substituieren wir (10) in (8), integrieren über r und führen die Bezeichnungen ein

$$\alpha = 4\pi n s^3; \quad \frac{x_p \varrho}{s^p} Z_p = u_p, \tag{12}$$

so folgt

$$J = 1 - \frac{\alpha}{N} \int_0^1 U_p \, d\zeta, \tag{13}$$

wo

$$U_p = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{(-1)^{\nu-1} u_p^{2\nu}}{(2\nu+1)!(2p\nu - 3)} \cdot \tag{14}$$

Ist die Anzahl N der Teilchen sehr groß, so wird nach (13)

$$J^N = e^{-\alpha \mathfrak{G}_p(z)} \tag{15}$$

mit

$$z = \frac{x_p \varrho}{s^p}; \quad \mathfrak{G}_p = \int_0^1 U_p(z \cdot Z_p) \, d\zeta. \tag{16}$$

Substituieren wir schließlich (15) in (5) und führen die *reduzierte Feldstärke*

$$\gamma_p = \frac{A s^p}{x_p} \tag{17}$$

ein, so ergibt sich

$$W(\gamma_p) = \frac{2\gamma_p}{\pi} \int_0^{\infty} z \, dz \cdot \sin(\gamma_p z) \, e^{-\alpha \mathfrak{G}_p(z)}. \tag{18}$$

Das ist die von uns gesuchte Wahrscheinlichkeitsfunktion. Sie hängt außer von dem Argument γ_p (der reduzierten Feld-

stärke) noch von dem Parameter $\alpha = 4\pi n s^3$ ab. Kennt man die Funktion $\mathfrak{G}_p(z)$, die nur von z abhängt, so kann man die Wahrscheinlichkeitsfunktion für ein bestimmtes α durch Quadratur des bestimmten Integrals in (18) berechnen.

§ 2. Die Funktion $\mathfrak{G}_p(z)$.

Für kleine Werte von z und somit von u eignet sich zur Berechnung von $\mathfrak{G}_p(z)$ die Reihenentwicklung (14) für U_p. Es ist

$$U_p = \frac{u^3}{3!\,(2p-3)} - \frac{u^4}{5!\,(4_p-3)} + \frac{u^5}{7!\,(6p-3)} - \cdots, \tag{19}$$

und somit nach (16)

$$\mathfrak{G}_p(z) = \frac{z^3[Z_p{}^3]}{3!\,(2p-3)} - \frac{z^4[Z_p{}^4]}{5!\,(4p-3)} + \frac{z^5[Z_p{}^5]}{7!\,(6p-3)} - \cdots. \tag{20}$$

Hier bedeuten die eckigen Klammern ganz bestimmte Zahlen, nämlich die Mittelwerte über ζ der geraden Potenzen der durch (11) definierten Funktionen $Z_p(\zeta)$.

Für Ionen ($p = 2$) wird

$$\mathfrak{G}_2(z) = \frac{z^3}{3!\,1} - \frac{z^4}{5!\,5} + \frac{z^5}{7!\,9} - \frac{z^6}{9!\,13} + \cdots, \tag{20a}$$

für Dipole ($p = 3$)

$$\left\{\begin{aligned}\mathfrak{G}_3(z) = \frac{z^3}{9}\,[1 &- 0{,}04\,z^3 + 0{,}001579\,z^4 - 4{,}753\cdot 10^{-5}\,z^6\\ &+ 1{,}083\cdot 10^{-6}\,z^8 - 1{,}904\cdot 10^{-8}\,z^{10}\\ &+ 2{,}643\cdot 10^{-10}\,z^{12} - \ldots];\end{aligned}\right. \tag{20b}$$

für Quadrupole ($p = 4$)

$$\mathfrak{G}_4(z) = \frac{z^3}{10}\,[1 - 0{,}07747\,z^3 + \ldots]. \tag{20c}$$

Wir können der durch (14) definierten Funktion U_p eine andere Gestalt geben, die es ermöglicht, $\mathfrak{G}_p$ für große Argumente zu berechnen. Setzen wir $u_p = t^p$, so ergibt sich

$$U_p = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{(-1)^{\nu-1}\,t^{2\nu p}}{(2\nu+1)!\,(2p\nu-3)}$$

und somit

$$\left\{\begin{aligned} t^4\,\frac{d}{dt}\left(\frac{U_p}{t^3}\right) &= \sum_{\nu=1}^{\infty}(-1)^{\nu-1}\,\frac{t^{2\nu p}}{(2\nu+1)!}\\ &= \sum_{\nu=1}^{\infty}(-1)^{\nu-1}\,\frac{u_p{}^{2\nu}}{(2\nu+1)!} = \frac{u_p - \sin u_p}{u_p},\end{aligned}\right. \tag{21}$$

woraus

$$U_p = \frac{u_p^{\frac{3}{p}}}{p} \int \frac{u_p - \sin u_p}{u_p^{\frac{3}{p}+2}} du_p \tag{22}$$

folgt.

Durch wiederholte partielle Integration können wir diesem Ausdruck die Form geben

$$\left\{ \begin{aligned} U_p = &-\frac{1}{3} + \frac{\sin u_p}{(3+p)u_p} + \frac{p \cos u_p}{3(3+p)} \\ &+ \frac{p u_p^{\frac{3}{p}}}{3(3+p)} \int_0^{u_p} \frac{\sin u_p}{u_p^{\frac{3}{p}}} du_p, \end{aligned} \right. \tag{23}$$

oder, indem wir das letzte Integral noch einmal durch partielle Integration umformen,

$$\left\{ \begin{aligned} U_p = &-\frac{1}{3} + \frac{\sin u_p}{(3+p)u_p} + \frac{p \cos u_p}{3(3+p)} - \frac{p^2 u_p \sin u_p}{3(3+p)(3-p)} \\ &+ \frac{p^2 u_p^{\frac{3}{p}}}{3(9-p^2)} \int_0^{u_p} \frac{\cos u_p}{u_p^{\frac{3}{p}-1}} du_p. \end{aligned} \right. \tag{23'}$$

Für $p = 2$ ist (23') geeignet, für $p = 3, 4$ dagegen (23). So ergibt sich

$$\left\{ \begin{aligned} U_2 = &-\frac{1}{3} + \frac{\sin u}{5u} + \frac{2\cos u}{15} - \frac{4u \sin u}{15} + \frac{4u^{\frac{3}{2}}}{15} \\ &\int_0^u \frac{\cos u}{\sqrt{u}} du. \end{aligned} \right. \tag{24a}$$

$$U_3 = -\frac{1}{3} + \frac{\sin u}{6u} + \frac{\cos u}{6} + \frac{u}{6} \int_0^u \frac{\sin u}{u} du. \tag{24b}$$

$$U_4 = -\frac{1}{3} + \frac{\sin u}{7u} + \frac{4\cos u}{21} + \frac{4u^{\frac{3}{4}}}{21} \int_0^u \frac{\sin u}{u^{\frac{3}{4}}} du. \tag{24c}$$

Die in (24a) und (24b) auftretenden Integrale sind als Fresnelsches Integral bzw. Integralsinus bekannt. Für diese gelten die folgenden asymptotischen Entwicklungen.[1])

$$\int_0^u \frac{\cos u}{\sqrt{u}}\,du = \sqrt{\frac{\pi}{2}} + 2\sqrt{u}\left(\frac{1}{2u} - \frac{1\cdot 3}{(2u)^2} + \frac{1\cdot 3\cdot 5\cdot 7}{(2u)^4} - \ldots\right)\sin u - 2\sqrt{u}\left(\frac{1}{(2u)^2} - \frac{1\cdot 3\cdot 5}{(2u)^4} + \ldots\right)\cos u.$$

$$\int_0^u \frac{\sin u}{u}\,du = \frac{\pi}{2} - \frac{\cos u}{u}\left(1! - \frac{2!}{u^2} + \frac{4!}{u^4} - \ldots\right) - \frac{\sin u}{u}\left(\frac{1!}{u} - \frac{3!}{u^3} + \ldots\right).$$

Ebenso läßt sich ableiten

$$\int_0^u \frac{\sin u}{u^{\frac{3}{4}}}\,du = \frac{\pi}{2\Gamma\left(\frac{3}{4}\right)\sin\left(\frac{3\pi}{8}\right)} - \frac{\cos u}{u^{\frac{3}{4}}}\left(1 - \frac{3\cdot 7}{(4u)^2} + \frac{3\cdot 7\cdot 11\cdot 15}{(4u)^4} - \ldots\right) - \frac{\sin u}{u^{\frac{3}{4}}}\left(\frac{3}{4u} - \frac{3\cdot 7\cdot 11}{(4u)^3} + \ldots\right).$$

Mit diesen Entwicklungen nehmen die U die Form an

$$U_2 = \frac{4}{15}\sqrt{\frac{\pi}{2}}\,u^{\frac{3}{2}} - \frac{1}{8} + \frac{\cos u}{2u^2} + \frac{7}{4}\frac{\sin u}{u^3} + \ldots \tag{25a}$$

$$U_3 = \frac{1}{3}\left(\frac{\pi u}{4} - 1 + \frac{\cos u}{u^2} + \frac{3\sin u}{u^3} + \ldots\right), \tag{25b}$$

$$U_4 = 0{,}26428\,u^{\frac{3}{4}} - \frac{1}{8} + \frac{\cos u}{4u^2} + \frac{11}{16}\frac{\sin u}{u^3} + \ldots \tag{25c}$$

Aus U berechnet sich $\mathfrak{G}$, indem man nach (16) und (12) u durch $z\cdot Z$ ersetzt und dann über ζ integriert.

Da nach (11) $Z_2 = 1$ ist, ergibt sich einfach

$$\mathfrak{G}_2(z) = \frac{4}{15}\sqrt{\frac{\pi}{2}}\,z^{\frac{3}{2}} - \frac{1}{8} + \frac{\cos z}{2z^2} + \frac{7}{4}\frac{\sin z}{z^3} + \ldots \tag{26a}$$

---

1) Vgl. z. B. E. Jahnke und F. Emde, Funktionentafeln. S. 19 und 23. Leipzig und Berlin 1909.

Ferner wird

$$\mathfrak{G}_3(z) = \frac{\pi}{12} z \int_0^1 \sqrt{1+3\zeta^2}\, d\zeta - \frac{1}{3} + \frac{1}{3}\int_0^1 d\zeta \frac{\cos(z\cdot\sqrt{1+3\zeta^2})}{z^2(1+3\zeta^2)} + \dots$$

Da aber

$$\int_0^1 \sqrt{1+3\zeta^2}\, d\zeta = \frac{1}{2\sqrt{3}} \ln(2+\sqrt{3}) = 1{,}38017$$

ist, so ergibt sich durch die Substitution $\tau = \sqrt{1+3\zeta^2}$ in dem letzten Integral der vorigen Gleichung

$$\mathfrak{G}_3(z) = 0{,}361325\, z - \frac{1}{3} + \frac{1}{3\sqrt{3}\, z^2} \int_1^2 \frac{\cos(\tau\cdot z)}{\tau\sqrt{\tau^2-1}}\, d\tau + \dots$$

Nun ist aber, wie sich leicht zeigen läßt, für große z

$$\int_1^2 \frac{\cos(\tau z)}{\tau\sqrt{\tau^2-1}}\, d\tau = \sqrt{\frac{\pi}{2z}} \cos\left(z + \frac{\pi}{4}\right),$$

so daß schließlich

$$\text{(26b)} \qquad \mathfrak{G}_3(z) = 0{,}3613\, z - \frac{1}{3} + 0{,}2412 \frac{\cos\left(z+\frac{\pi}{4}\right)}{z^{3/2}} + \dots$$

wird. Endlich ist

$$\mathfrak{G}_4(z) = 0{,}26428\, z^{3/4} \int_0^1 Z_4\, d\zeta - \frac{1}{3} + \dots$$

Die Quadratur über Z_4 läßt sich [vgl. (11)] numerisch nach der Simpsonschen Regel durchführen und ergibt 1,4652, so daß

$$\text{(26c)} \qquad \mathfrak{G}_4(z) = 0{,}38721\, z^{3/4} - \tfrac{1}{3} + \dots$$

Mittels der Formeln (20) und (26) läßt sich $\mathfrak{G}(z)$ berechnen, und man erhält

z	$\mathfrak{G}_3(z)$
0	0,0000
0,5	0,0416
1	0,1650
2	0,5413
3	1,381
4	2.318
6	4,589
8	7. 31
10	10,24

Von $z = 10$ ab gilt bereits mit der von uns erstrebten Genauigkeit $\mathfrak{G}_3 = 0{,}3342\, z^{3/4} - \frac{1}{3}$.

x	$\mathfrak{G}_3(x)$	x	$\mathfrak{G}_3(x)$
0,0	0,00000	0,9	0,08717
0,1	0,00111	1,0	0,1068
0,2	0,00444	1,5	0,2394
0,3	0,00996	2,0	0,3833
0,4	0,01766	2,5	0,5567
0,5	0,02750	3,0	0,7403
0,6	0,03943	3,5	0,9249
0,7	0,05340	4,0	1,110
0,8	0,06933		

Für $x = 4$ gilt bereits mit einem Fehler von $0{,}005$ $\mathfrak{G}_3 = 0{,}3613\,x - \frac{1}{4}$.

§ 3. Grenzfälle der Wahrscheinlichkeitsfunktion.

Ist $\alpha = 4\pi n s^3$ sehr groß, so kann man in (18) die Funktion $\mathfrak{G}_p(z)$ durch den ersten Term der Reihenentwicklung $c_p z^3$ ersetzen, wo nach

$$c_3 = \frac{1}{6}; \quad c_3 = \frac{1}{9}; \quad c_4 = \frac{1}{10} \tag{20}$$

ist und erhält

$$W(\gamma_p) = \frac{2\gamma_p}{\pi} \int_0^\infty z\,dz \sin(\gamma_p z)\, e^{-\alpha c_p z^3}. \tag{27}$$

Setzen wir

$$\sqrt{\alpha c_p}\, z = t; \qquad \frac{\gamma_p}{2\sqrt{\alpha c_p}} = \beta_p, \tag{28}$$

so wird

$$W(\beta_p) = \frac{8\beta_p}{\pi} \int_0^\infty t\,dt \sin(2\beta_p t)\cdot e^{-t^2}$$

$$= -\frac{4\beta_p}{\pi} \frac{d}{d\beta_p} \int_0^\infty \cos 2\beta_p t \cdot e^{-t^2}\,dt,$$

d. h.

$$W(\beta_p) = \frac{4\beta_p^2}{\sqrt{\pi}}\, e^{-\beta_p^2}. \tag{29}$$

Die Wahrscheinlichkeitsfunktion ist somit eine Gaussache, so wie es der Markoffsche Satz verlangt. Wir sehen also, daß das für sehr große α, d. h. für sehr dichte Lagerung der Molekeln eintritt. Es gilt nach (28), (17) und (11)

$$(30)\quad \begin{cases} \beta_2 = \dfrac{1}{2\sqrt{\frac{2}{3}\pi}}\sqrt{\dfrac{e}{s^2 n}}\,A; \qquad \beta_3 = \dfrac{1}{\frac{4}{3}\sqrt{\pi}}\sqrt{\dfrac{s^3}{m^2 n}}\,A; \\ \beta_4 = \dfrac{1}{4\sqrt{\frac{\pi}{10}}}\sqrt{\dfrac{s^5}{\Delta^2 n}}\,A. \end{cases}$$

Die Wahrscheinlichkeit hängt also in diesem Grenzfalle von einem einzigen Argument, einer reduzierten Feldstärke A/A_0 ab, und zwar ist für Ionen, Dipole bzw. Quadrupole

$$(31)\quad A_0^2 = \frac{8\pi}{3}\,\frac{n s^2}{\varepsilon}; \quad A_0^2 = \frac{16\pi}{9}\,\frac{n m^2}{s^3}; \quad A_0^2 = \frac{8\pi}{5}\,\frac{n \Delta^2}{s^5}.$$

In allen drei Fällen ist also die Normalfeldstärke A_0 der Wurzel aus der Dichte proportional.

Zweitens betrachten wir den Fall sehr kleiner Dichte (α sehr klein). Dann darf man $\mathfrak{G}(z)$ in (18) durch seine asymptotische Näherung ersetzen, die nach (26) die Form $\mu_p z^{3/p}$ hat, und erhält

$$(32)\quad W(\gamma_p) = \frac{2\gamma_p}{\pi}\int_0^\infty z\,dz\,\sin(\gamma_p z)\,e^{-\alpha\mu_p z^{3/p}}.$$

Setzt man

$$(33)\quad \gamma_p z = v^{p/3}; \qquad \frac{\gamma_p}{(\alpha\mu_p)^{p/3}} = \eta_p,$$

so wird

$$(34)\quad W(\eta) = \frac{2p}{3\pi\eta}\int_0^\infty v^{\frac{2p}{3}-1}\sin(v^{p/3})\,e^{-\frac{v}{\eta^{3/p}}}\,dv.$$

In diesem Grenzfall, den Holtsmark durch Nullsetzen des Molekulardurchmessers allein behandelt hat, hängt die Wahrscheinlichkeitsfunktion auch nur von einer reduzierten Feldstärke A/A_1, aber einer anderen als im Markoffschen Grenzfalle, ab, und zwar ist nach (33) und (17)

$$(35)\quad \eta = \frac{A}{k_p n^{p/3}(4\pi\mu)^{p/3}}.$$

s fällt also in der Tat heraus, und für unsere drei betrachteten Fälle können wir schreiben

$$(35a)\qquad \begin{cases} \text{Ionen:} & A_1 = 2{,}603\,\varepsilon n^{2/3}, \\ \text{Dipole:} & A_1 = 4{,}54056\,m n, \\ \text{Quadrupole:} & A_1 = 8{,}2454\,\Delta n^{4/3}. \end{cases}$$

Das sind die von Holtsmark angegebenen Formen. Seine Zahlenkoeffizienten 2,61; 4,54; $(11{,}49)^{4/3}$ sind im ersten und zweiten Falle hinreichend genau, im zweiten (Dipole) ist 4,54 sogar auffallend exakt, da er diese Zahl infolge seiner komplizierteren Methode nur durch umständliche mechanische Quadraturen gewinnt. Im Falle der Quadrupole ist sein Zahlenwert unrichtig, da er, wie schon oben bemerkt, von fehlerhaften Werten für das elektrische Feld ausgegangen ist.

Dieser Grenzfall unendlich kleiner α braucht nicht weiter behandelt zu werden, da Holtsmark das bereits getan hat. Aus Formel (34), die sich für $p = 3$ in geschlossener Form integrieren läßt, folgt z. B. die für Dipole gültige Gleichung

$$(36)\qquad W(\eta) = \frac{4}{\pi}\,\frac{\eta^3}{(1+\eta^2)^3}$$

genau wie bei ihm. Wir sehen also, was Holtsmark schon betont hat, daß die Abhängigkeit von der Dichte ganz verschieden ist, je nachdem wir es mit Ionen, Dipolen oder Quadrupolen zu tun haben.

Im allgemeinen Falle endlicher α gilt die Wahrscheinlichkeitsfunktion (18), die von der Normalfeldstärke ε/s^2, m/s^3 bzw. Δ/s^4 und außerdem von $\alpha = 4\pi n s^3$ abhängt. Während im Markoffschen Grenzfalle nur die Kombinationen

$$\left(\frac{\varepsilon}{s^2}\right)^2 \cdot 4\pi n s^3;\quad \left(\frac{m}{s^3}\right)^2 \cdot 4\pi n s^3 \quad \text{bzw.} \quad \left(\frac{\Delta}{s^4}\right)^2 \cdot 4\pi n s^3$$

vorkommen, figurieren im Holtsmarkschen Grenzfalle nur die Kombinationen

$$\frac{\varepsilon}{s^2} \cdot (4\pi n s^3)^{2/3};\quad \frac{m}{s^3} \cdot 4\pi n s^3 \quad \text{bzw.} \quad \frac{\Delta}{s^4} \cdot (4\pi n s^3)^{4/3}.$$

§ 4. Zweite Näherung der Wahrscheinlichkeitsfunktion.

Um den Grad der Annäherung der im vorigen Paragraphen berechneten und für die Grenzfälle $\alpha = \infty$ und $\alpha = 0$ gültigen Funktionen beurteilen zu können, soll jetzt eine weitere Näherung berechnet werden, jedoch wollen wir uns hauptsächlich auf den Fall von Dipolen beschränken.

Ist α groß genug, so können wir uns bzgl. der Funktion $\mathfrak{G}$ (siehe die Gleichungen (20)) auf die ersten Glieder der Reihenentwicklung beschränken und erhalten aus (18)

$$W(\gamma) = \frac{2}{\pi}\gamma \int_0^\infty \sin \gamma z \cdot e^{-\alpha[c_1 z^2 - c_2 z^4 + c_3 z^6 - \ldots]} z\, dz, \tag{37}$$

wo die c_1, c_2, $c_3 \ldots$ ganz bestimmte, aus (20) ersichtliche numerische Werte haben, die davon abhängen, ob wir es mit Ionen, Dipolen oder Quadrupolen zu tun haben.

Setzen wir, wie in (28)

$$\sqrt{\alpha c_1}\, z = t; \quad \frac{\gamma}{2\sqrt{\alpha c_1}} = \beta, \tag{38}$$

so ergibt sich

$$\left\{\begin{aligned} W(\beta) &= \frac{8}{\pi}\beta \int_0^\infty \sin 2\beta t \cdot e^{-t^2} t \left[1 + \frac{c_2 t^4}{\alpha c_1^2} \right. \\ &\qquad \left. - \frac{c_1 t^6}{\alpha^2 c_1^3} + \frac{c_2^2 t^8}{2\alpha^2 c_1^4}\right] dt \\ &= -\frac{4}{\pi}\beta \frac{d}{d\beta} \int_0^\infty \cos 2\beta t \cdot e^{-t^2} \left[1 + \frac{c_2 t^4}{\alpha c_1^2} \right. \\ &\qquad \left. - \frac{c_2 t^6}{\alpha^2 c_1^3} + \frac{c_2^2 t^8}{2\alpha^2 c_1^4}\right] dt. \end{aligned}\right. \tag{39}$$

Setzen wir

$$J = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \cos 2\beta t \cdot e^{-t^2} dt,$$

so folgt, wenn J^{IV} die vierte Ableitung von J nach β bedeutet,

$$W(\beta) = -\frac{2}{\sqrt{\pi}}\beta \frac{d}{d\beta}\left[J + \frac{c_2}{2^4 \alpha c_1^2} J^{IV} - \frac{c_2}{2^6 \alpha^2 c_1^3} J^{IV} + \frac{c_2^2}{2^9 \alpha^2 c_1^4} J^{VIII}\right].$$

Da andererseits $J = e^{-\beta^2}$ ist, so erhalten wir

$$\left\{\begin{aligned} W(\beta) &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \beta^3 e^{-\beta^2} \left\{1 + \frac{c_2}{4\alpha c_1^2}(15 - 20\beta^2 + 4\beta^4) \right. \\ &\qquad + \frac{c_2}{8 c_1^3 \alpha^2}(105 - 210\beta^2 + 84\beta^4 - 8\beta^6) \\ &\qquad + \frac{c_2^2}{32 c_1^4 \alpha^2}(945 - 2520\beta^2 + 1512\beta^4 \\ &\qquad \left. - 288\beta^6 + 16\beta^8)\right\}. \end{aligned}\right. \tag{40}$$

Substituieren wir aus den Gleichungen (20) die Zahlenwerte für c_1; c_2; c_3, so ergibt sich
für Ionen:

$$(41\,a)\quad \left\{\begin{aligned} W(\beta) = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\beta^2 e^{-\beta^2}\Big\{1 &+ \frac{1}{\alpha}(0{,}225 - 0{,}3\,\beta^2 + 0{,}06\,\beta^4) \\ &+ \frac{1}{\alpha^2}(0{,}1688 - 0{,}4085\,\beta^2 + 0{,}2200\,\beta^4 \\ &- 0{,}037\,17\,\beta^6 + 0{,}001\,800\,\beta^8)\Big\}; \end{aligned}\right.$$

für Dipole:

$$(41\,b)\quad \left\{\begin{aligned} W(\beta) = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\beta^2 e^{-\beta^2}\Big\{1 &+ \frac{1}{\alpha}(1{,}350 - 1{,}800\,\beta^2 \\ &+ 0{,}3600\,\beta^4) + \frac{1}{\alpha^2}(5{,}507 - 13{,}56\,\beta^2 \\ &+ 7{,}468\,\beta^4 - 1{,}294\,\beta^6 + 0{,}0648\,\beta^8)\Big\}; \end{aligned}\right.$$

für Quadrupole:

$$(41\,c)\quad \left\{\begin{aligned} W(\beta) = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\beta^2 e^{-\beta^2}\Big\{1 &+ \frac{1}{\alpha}(2{,}905 - 3{,}874\,\beta^2 \\ &+ 0{,}7748\,\beta^4) + \ldots\Big\}. \end{aligned}\right.$$

Hier ist gemäß (17) und (38) $\beta^2 = \frac{A^2}{A_0^2}$ mit den durch (31) gegebenen Werten von A_0^2, und, wie immer, ist $\alpha = 4\pi n s^3$.

Ist im Gegenteil α sehr klein, so folgt für Dipole als nächste Näherung der Formel (36)

$$(42)\qquad W(\eta) = \frac{4}{\pi}\,\frac{\eta^2 e^{\alpha/3}}{(1+\eta^2)^2}.$$

Hier sind erst Glieder der Größenordnung α^4 vernachlässigt.

Wir erkennen also den großen Grad der Näherung der Holtsmarkschen Formel für Gase nicht zu hoher Drucke, da für diese (siehe den Schluß von § 5) α äußerst klein ist. Selbstverständlich bleibt auch für den Grenzwert $\alpha = 0$ eine Abhängigkeit von der Dichte bestehen, da ja η die reduzierte Feldstärke bedeutet, die nach (35) und (35*a*) der Dichte umgekehrt proportional ist.

§ 5. Die Wahrscheinlichkeitsfunktion für beliebige Werte von α.

Hat α einen beliebigen Wert, so bleibt nichts anderes übrig, als die Formel (18) durch numerische Quadratur zu berechnen.

Wir beschränken uns auf Dipole. $\mathfrak{G}(z)$ ergibt sich für $0 < z < 4$ aus der Tabelle in § 2 durch geeignete Interpolation; für $z > 4$ gilt $\mathfrak{G}(z) = 0{,}3613\, z - \frac{1}{3}$. Wir können das Integral in zwei Teile zerlegen. Die Quadratur von 0 bis 4 muß mechanisch, etwa nach der Simpsonschen Regel, ausgeführt werden, die von 4 bis ∞ läßt sich, da dort $\mathfrak{G}(z)$ eine lineare Funktion von z ist, in geschlossener Form darstellen, und wir erhalten

$$(44)\quad \left\{ W(\gamma) = \frac{2}{\pi}\gamma \int_0^4 z \cdot \sin\gamma z\, e^{-\alpha \mathfrak{G}(z)}\, dz + \frac{2}{\pi}\gamma\, \frac{e^{-1{,}112\,\alpha}}{\delta^2+\gamma^2} \cdot \right.$$
$$\left. \left[(\gamma\cos 4\gamma + \delta \sin 4\gamma)\left(4 + \frac{2\delta}{\delta^2+\gamma^2}\right) - \sin 4\gamma\right]. \right.$$

Hier ist δ eine Abkürzung für $\delta = 0{,}3612\,\alpha$.

Auf diese Weise haben wir folgende Tabellen für $W(\gamma)$ ermittelt.

γ	$\alpha = \frac{1}{3}$
0,00	0,000
0,05	1,818
0,08	2,508
0,1	2,855
0,15	2,519
0,2	2,306
0,3	1,411
0,4	0,900
0,5	0,611
0,7	0,327
1,0	0,150
1,3	0,071

γ	$\alpha = 1$	$\alpha = 3$
0,0	0,0000	0,0000
0,05	0,0908	—
0,1	0,1252	—
0,2	0,8830	0,0970
0,3	1,186	—
0,4	1,214	0,3178
0,5	1,102	—
0,7	0,801	0,6122
1,0	0,4596	0,6717
1,3	0,2513	0,5782
1,6	0,1227	0,4369
2.0	0,0387	0,2431
2,5	—	0,1783

Die Fig. 1 stellt W als Funktion von γ für verschiedene Werte von α dar. Wie sich von selbst versteht, werden kleine Felder um so wahrscheinlicher, je kleiner die Lagerungsdichte ist.

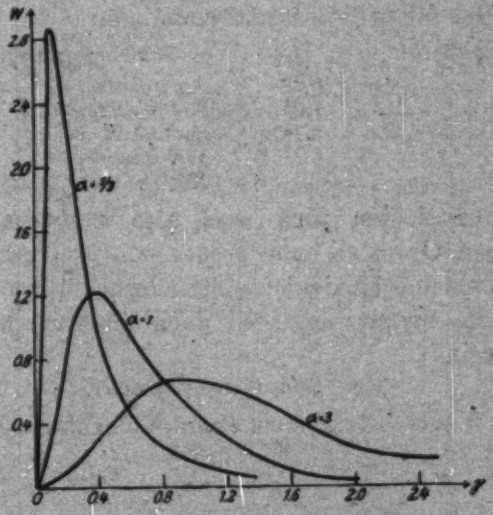


Fig. 1.

Über die Anwendbarkeit der entwickelten Formeln müssen noch einige Bemerkungen gemacht werden. Wir haben angenommen, daß das Teilchen als punktförmige Ladung (Ion), Dipol oder Quadrupol aufgefaßt werden kann, und daß man

im Bereiche eines Teilchens von einem örtlich gleichförmigen Molekularfelde sprechen darf. Beides ist nur erlaubt, wenn die Teilchen klein gegen ihren gegenseitigen Abstand sind, d. h. wenn $\alpha = 4\pi n s^3$ eine kleine Zahl ist (Holtsmarkscher Grenzfall). Jedoch auch wenn diese Voraussetzung zutrifft, wird es stets Partikeln geben, die sich sehr nahe kommen, ja manchmal bis zur Berührung, und der Beitrag eines solchen Nachbarteilchens zum Molekularfelde ist sogar besonders groß. Es ist also nur ein Notbehelf, wenn wir — in Ermangelung eines Besseren — die Molekeln in der obenerwähnten Weise idealisieren, und wir können deshalb auch nur erwarten, daß unsere Theorie genähert den Wechselwirkungen der Teilchen Rechnung trägt.

Numerische Werte von $\alpha = 4\pi n s^3$ lassen sich leicht berechnen, da $n = N_0 \frac{d}{M}$ (N_0 Avogadrosche Zahl, d Dichte, M Molekulargewicht) und die molekularen Durchmesser s aus der kinetischen Gastheorie bekannt sind.[1]) Auf diese Weise ergibt sich die folgende Zusammenstellung:

Flüssigkeiten		*Gase* bei Atmosphärendruck	
Äthyläther	6,28	Ammoniak	$1{,}40 \cdot 10^{-3}$
Ammoniak	1,25	Kohlensäure	$8{,}31 \cdot 10^{-4}$
Xenon	6,74	Sauerstoff	$5{,}99 \cdot 10^{-4}$
		Wasserstoff	$3{,}16 \cdot 10^{-4}$
		Xenon	$11{,}16 \cdot 10^{-4}$

Für Flüssigkeiten wird man also meistens durch den Markoffschen Grenzfall sehr großer α, für Gase durch den Holtsmarkschen sehr kleiner α die Erscheinungen beschreiben können, doch werden natürlich auch die Zwischenwerte von Bedeutung sein.

§ 6. Zusammenstellung.

I. Die Wahrscheinlichkeit eines Molekularfeldes A ist

$$W(\gamma) = \frac{2}{\pi} \gamma \int_0^\infty z \sin(\gamma z) \cdot e^{-\alpha \mathfrak{G}(z)} \, dz \tag{18}$$

mit $\alpha = 4\pi n s^3$ und $\gamma = \frac{A s^2}{\varepsilon}$ (Ionen); $\gamma = \frac{A s^3}{m}$ (Dipole); $\gamma = \frac{A s^4}{A}$ (Quadrupole) (17). $\mathfrak{G}(z)$ ist durch (20) bzw. (26) definiert.

1) Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen. 4. Aufl. S. 140. Berlin 1912.

II. Ist α äußerst groß (Markoffscher Grenzfall), so wird

$$W\left(\frac{A}{A_0}\right) = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{A}{A_0}\right)^2 e^{-\left(\frac{A}{A_0}\right)^2} \tag{29}$$

mit

$$\begin{cases} A_0^2 = \frac{8\pi}{3}\,\frac{n\varepsilon^2}{s} \text{ (Ionen)}; \quad A_0^2 = \frac{16\pi}{9}\,\frac{nm^2}{s^2} \text{ (Dipole)}; \\ A_0^2 = \frac{8\pi}{5}\,\frac{nA^2}{s^2} \text{ (Quadrupole)}. \end{cases} \tag{31}$$

III. Ist α äußerst klein (Holtsmarkscher Grenzfall), so wird

für Ionen:

$$W\left(\frac{A}{A_1}\right) = \frac{4}{3\pi}\,\frac{A_1}{A}\int_0^\infty v^{1/2}\sin(v^{3/2})\,e^{-v\left(\frac{A_1}{A}\right)^{3/2}}\,dv \tag{34};$$

$$A_1 = 2{,}603\,\varepsilon n^{2/3} \tag{35a};$$

für Dipole:

$$W\left(\frac{A}{A_1}\right) = \frac{4}{\pi}\,\frac{\left(\frac{A}{A_1}\right)^2}{\left[1+\left(\frac{A}{A_1}\right)^3\right]^2} \tag{36}; \quad A_1 = 4{,}5406\,mn \tag{35a};$$

für Quadrupole:

$$W\left(\frac{A}{A_1}\right) = \frac{8}{3\pi}\,\frac{A_1}{A}\int_0^\infty v^{1/2}\sin(v^{3/2})\,e^{-v\left(\frac{A_1}{A}\right)^{3/2}}\,dv \tag{34};$$

$$A_1 = 8{,}245\,An^{2/3} \tag{35a}.$$

IV. Ist α groß, so gilt genauer

für Ionen:

$$\begin{cases} W\left(\frac{A}{A_0}\right) = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{A}{A_0}\right)^2 e^{-\left(\frac{A}{A_0}\right)^2}\left\{1+\frac{1}{\alpha}\left[0{,}225-0{,}3\left(\frac{A}{A_0}\right)^2\right.\right. \\ \left. + 0{,}06\left(\frac{A}{A_0}\right)^4\right] + \frac{1}{\alpha^2}\left[0{,}1688-0{,}4085\left(\frac{A}{A_0}\right)^2+0{,}2200\left(\frac{A}{A_0}\right)^4\right. \\ \left.\left. - 0{,}03717\left(\frac{A}{A_0}\right)^6 + 0{,}001800\left(\frac{A}{A_0}\right)^8\right]\right\}; \end{cases} \tag{41a}$$

für Dipole:

$$\begin{cases} W\left(\frac{A}{A_0}\right) = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{A}{A_0}\right)^2 e^{-\left(\frac{A}{A_0}\right)^2}\left\{1+\frac{1}{\alpha}\left[1{,}350-1{,}800\left(\frac{A}{A_0}\right)^2\right.\right. \\ \left. + 0{,}3600\left(\frac{A}{A_0}\right)^4\right] + \frac{1}{\alpha^2}\left[5{,}507-13{,}56\left(\frac{A}{A_0}\right)^2+7{,}468\left(\frac{A}{A_0}\right)^4\right. \\ \left.\left. - 1{,}294\left(\frac{A}{A_0}\right)^6 + 0{,}0648\left(\frac{A}{A_0}\right)^8\right]\right\}; \end{cases} \tag{41b}$$

für Quadrupole:

$$(41c)\quad \left\{ W\left(\frac{A}{A_0}\right) = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{A}{A_0}\right)^2 e^{-\left(\frac{A}{A_0}\right)^2}\left\{1 + \frac{1}{\alpha}\left[2{,}905 - 3{,}874\left(\frac{A}{A_0}\right)^2 + 0{,}7748\left(\frac{A}{A_0}\right)^4\right] + \ldots\right\}.\right.$$

V. Ist α klein, so gilt für Dipole genauer

$$(43)\quad W\left(\frac{A}{A_1}\right) = \frac{4}{\pi}\frac{\left(\frac{A}{A_1}\right)^2}{\left[1 + \left(\frac{A}{A_1}\right)^2\right]^3} e^{\alpha/3}.$$

La Plata, Instituto de Física, 10. September 1921.

(Eingegangen 8. November 1921.)

3. *Neue Methode zur Messung der Magnetisierungskoeffizienten der Flüssigkeiten; von G. Athanasiadis.*

Die meisten der Methoden, die zur Messung der Magnetisierungskoeffizienten verschiedener Flüssigkeiten von Forschern angewandt wurden, beziehen sich auf die Bestimmung des magnetischen Moments, das der zu untersuchende Körper unter dem Einfluß des magnetischen Feldes annimmt. Nur einige Physiker haben Induktionsmethoden angewandt, wie Townsend[1], Borgmann (1878) und Zillof (1880).

Für die Flüssigkeiten wird den drei folgenden Methoden der Vorzug gegeben:

1. Die Methode von Faraday (mit deren Hilfe Faraday, Becquerel, Weiß, Schumeister, Curie, Fleming und Dewar gearbeitet haben).

2. Die Methode des *Zylinders*, auf die Gouy[2] hingewiesen hat (Henrichsen, Stearns, Wills, Scarpa) und

3. Die Methode von Quincke[3] (Quincke, Wähner, Königsberger, Jäger und Meyer, Piaggesi, Sève).

Die Apparate, die die verschiedenen Beobachter verwendet haben, sind mannigfaltig, und die obenerwähnten Methoden beanspruchen Präzisionsapparate und besondere Zusammenstellungen zur Vermeidung der Beobachtungsfehler, infolgedessen ihre Anwendung weder leicht noch handlich ist.

Eine lange Reihe Messungen hat uns dazu geführt, eine neue Methode zur Bestimmung des Suszeptibilitätskoeffizienten ($\varkappa$) der Flüssigkeiten, welche in bezug auf Einfachheit der Apparate und Leichtigkeit der Messungen den anderen Methoden entschieden überlegen ist auszuarbeiten, die in jedem nicht gleichmäßigem Felde leicht angewandt werden kann.

1) Townsend, Proc. Roy. Soc. London 60. S. 186. 1898.
2) G. Gouy, Compt. rend. 109. S. 935. 1889.
3) G. Quincke, Wied. Ann. 24. S. 375. 1885.

Prinzip der Methode. Wenn ein Körper kleiner Dimension (z. B. kleiner Tropfen einer Flüssigkeit) in ein ungleichmäßiges magnetisches Feld gebracht wird, so unterliegt er der Wirkung einer Kraft f, welche den Körper nach einer bestimmten Richtung xx zu bewegen sucht.

Sei v das Volumen des Körpers, $\varkappa$ sein Suszeptibilitätskoeffizient. Die Kraft ist dann:

$$f = \varkappa v H \frac{dH}{dx}, \tag{1}$$

f ist die Kraft in Dynen, und das Volumen des Körpers v in Kubikzentimeter in C.G.S.-Einheiten. Das Volumen des Körpers muß genügend klein sein, so daß im Raume, den der Körper beansprucht, das Feld H und die Ableitung dH/dx genügend konstant sein können.

Dieses ist das Prinzip der Methode, die Faraday, Curie und Weiß angewandt haben, indem sie die Flüssigkeit in einem kleinen Glasgefäß an eine Wage angehängt gebracht hatten.

Die Methode von Faraday haben wir in einer ganz anderen Weise angewandt.

Angenommen, daß ein Tropfen (Fig. 1) einer Flüssigkeit in ein ungleichmäßiges magnetisches Feld (z. B. elektromagnetisches Feld mit keilförmigen Polen) gebracht wird und aus der Mündung eines Rohres durch das magnetische Feld fallen gelassen. Sollte die Flüssigkeit *diamagnetisch* sein und der Tropfen am Anfang oberhalb des Raumes, wo das magnetische Feld gleichmäßig ist, sich befinden, z. B. am a, so unterliegt sie der Wirkung einer Kraft, die von unten nach oben wirkt. Falls aber der Tropfen aus dem Punkte c, welcher sich unterhalb des Raumes in dem das Feld gleichmäßig ist, befindet, so unterliegt der Tropfen einer Kraft, die von oben nach unten wirkt.

Im zweiten Falle wird die Geschwindigkeit des Tropfens erhöht, wie Olivier und Sève[1]) beobachteten. Das Gegenteil findet bei paramagnetischen Flüssigkeiten statt. Aber außer der Änderung der Geschwindigkeit des Falles des Tropfens, ändert die aus dem Felde herstammende Kraft f auch das

1) P. Sève, Journ. de Phys. S. 774. 1907.

Volumen des Tropfens und infolgedessen auch die Zahl der Tropfen, die aus einem Tropftrichter herausfließen.

Wenn die Mündung des Rohres sich in *a* befindet und die Flüssigkeit diamagnetisch ist, so werden die Tropfen größer und infolgedessen deren Zahl kleiner (Fig. 1).

Wenn die Mündung sich in *c* befindet, werden die Tropfen kleiner und ihre Zahl größer. Das Gegenteil geschieht bei paramagnetischen Flüssigkeiten. Die Änderung der Tropfenzahl ist vom Platze des Feldes, in dem sich am Anfang der Tropfen gebildet hat, abhängig.

Durch Zählung der Zahl der Tropfen, die aus einem Tropftrichter, der ein bestimmtes Flüssigkeitsvolumen außerhalb des Feldes enthält, herausfließen und der Zahl der Tropfen, die dieses Flüssigkeitsvolumen ergibt, wenn der Tropftrichter ins Feld gebracht wird, können wir den Suszeptibilitätskoeffizienten entweder durch absolute oder relative Messung finden. Darin besteht unsere Methode.

Die absolute Messung. *a* ist der Tropfen der diamagnetischen Flüssigkeit im Momente des Losbrechens aus der Mündung des Rohres (Fig. 1), derselbe befindet sich oberhalb des Raumes, wo das Feld gleichmäßig ist.

Auf den Tropfen wirken drei Kräfte: 1. sein Gewicht, 2. Kapillaranziehung und 3. die aus dem Felde stammende Abstoßung *f*.

Fig. 1.

Es sei: $b_0 = 2\pi r a$ das Gewicht des Tropfens in Grammen außerhalb des Feldes (a = Kapillaritätskonstante, r = Radius des Kreises des Tropfenhalses).

b das Gewicht des im Felde sich gebildeten Tropfens und

$$f = u v H \frac{dH}{dx} \text{ dynen.}$$

Da im Momente des Losbrechens des Tropfens sein Gewicht gleich ist der Summe der zwei anderen Kräfte, so werden wir haben

$$b_0 + f = b \text{ dynen.} \tag{2}$$

Jetzt sei: P das Gewicht der Flüssigkeit, die das bestimmte Volumen des Tropftrichters ausfüllt.

Gewicht des Tropfens außerhalb des Feldes: $b_0 = \frac{P}{N_0}$ (N_0 = die Zahl der Tropfen außerhalb des Feldes).

Gewicht des Tropfens im Felde: $b = \frac{P}{N}$ (N = die Zahl der Tropfen im Felde).

Das Volumen des Tropfens im Felde wird sein:

$$v = \frac{P}{Nd} \quad (d = \text{Dichte der Flüssigkeit}).$$

Aus der Gleichung (2) haben wir:

$$f = u v H \frac{dH}{dx} = (b - b_0) g = \left(\frac{P}{N} - \frac{P}{N_0}\right) g,$$

daraus

$$u = \frac{d \cdot (N_0 - N)}{N_0} g : \left(H \frac{dH}{dx}\right), \tag{3}$$

H ist die Mittelstärke des Feldes im Raume des Tropfens (in Gausseinheiten) und dH/dx die abgeleitete des Feldes in bezug auf die elementare Verschiebung nach der Achse xx. Infolgedessen können wir den Suszeptibilitätskoeffizienten der Flüssigkeit finden, wenn wird d, N_0, N und das Produkt $H\frac{dH}{dx}$ wissen. Das Produkt $H\frac{dH}{dx}$ finden wir durch Bildung der Kurve der Werte des H nach der Länge der Achse xx und durch Messung von dH/dx.[1])

Relative Messung. Statt der absoluten Messung, die die schwer zu erreichende Bestimmung von $H\frac{dH}{dx}$ erfordert, ist ihrer Seichtigkeit und Zuverlässigkeit wegen, die relative Messung vorzuziehen.

Wir füllen den Tropftrichter mit einer Flüssigkeit, deren Koeffizient u bekannt ist (z. B. Wasser), und zählen die Tropfenzahlen N_0 und N außerhalb und im Felde, indem wir die Mündung des Rohres in jenen Punkt bringen, wo wir das Maximum der Differenz $N_0 - N$ finden, was wir einmal für alle durch Probieren bestimmen.

Nachher füllen wir den Tropftrichter mit dem gleichen Volumen der Flüssigkeit, von der wir den Koeffizienten u'

1) P. Curie, Journ. de Phys. S. 197, 263. 1895.

suchen und bringen das Rohr ungefähr an denselben Platz (daß die Mittelpunkte der Tropfen der zwei Flüssigkeiten sich auf demselben Punkt des Feldes befinden), wobei das Produkt $H\frac{dH}{dx} = Q$ in beiden Fällen konstant ist.

Wir bestimmen die Zahlen ν_0 und ν der Tropfen der Flüssigkeit außerhalb und innerhalb des Feldes.

Nach dem oben Gesagten werden wir haben:

für Wasser:

$$bg - b_0 g = f \quad \text{oder} \quad \left(\frac{P}{N} - \frac{P}{N_0}\right) g = uvQ;$$

für die Flüssigkeit:

$$b'g - b_0' g = f' \quad \text{oder} \quad \left(\frac{P'}{\nu} - \frac{P'}{\nu_0}\right) g = u'v'Q.$$

Wir nehmen: $v = \frac{P}{Nd}$ und $v' = \frac{P'}{\nu d'}$, und dividierend erhalten wir:

$$\frac{u}{u'} = \frac{d}{d'} \frac{(N_0 - N)\nu_0}{(\nu_0 - \nu)N_0},$$

daraus

$$u' = u \frac{d'}{d} \frac{(\nu_0 - \nu)N_0}{(N_0 - N)\nu_0}. \tag{4}$$

Aus dem Obenerwähnten ist ersichtlich, daß die Bestimmung des Koeffizienten u' durch die Zählung der Flüssigkeitstropfen N_0, N, ν_0, ν der zwei Flüssigkeiten und ihrer Dichte d und d' ausführbar ist.

Apparat. Unser Apparat ist sehr einfach. Er besteht aus einem Tropftrichter (Fig. 2) mit Kugel (nach Ducleau), der senkrecht und in der senkrechten Ebene sich befindet, die durch die Achse yy des Elektromagneten NS geht, so daß die Mündung o des Rohres sich in jenem Raume des Feldes befindet, wo wir die minimale Zahl Tropfen erhalten (für die diamagnetischen Flüssigkeiten).

Das Volumen der herausfließenden Flüssigkeit, welches sich zwischen den zwei Teilungen μ und μ_1 befindet, ist 5 ccm und der Durchmesser des Loches des Rohres $\rho = 0{,}76$ mm, sein äußerer Durchmesser 3,17 mm. Das Feld wird durch einen starken Elektromagneten II (nach du Bois, von Hartmann & Braun bezogen), dessen Polstücke N und S wir in Form stumpfer Kegel bringen, in einer Entfernung von

8—9 mm voneinander ergänzt. Das Feld muß so stark wie möglich sein, damit man die größtmöglichste Differenz $N_0 - N$ erreicht. In unseren Versuchen, die Intensität des Feldes an der Achse gemessen, war $H = 25000$ bis 30000 Gauss.

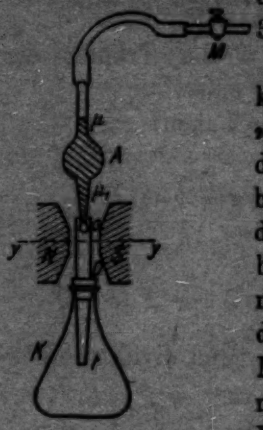


Fig. 2.

Da für die flüchtigen Substanzen (Alkohol, Benzol usw.) die Tropfenzahlen ν und ν_0 nicht konstant bleiben, da sie durch die schnelle Verdampfung der Flüssigkeit beeinflußt werden, ist es erforderlich, unter dem Tropftrichter eine Flasche K anzubringen, die mit einem Rohr D (Durchmesser 7 bis 8 mm) durch ihren Stopfen durchgehend und nach oben bis auf die Mündung o des Tropftrichters (oder auch noch höher reichend) versehen ist. In dieser Weise wird jeder Tropfen immer von einer durch Dämpfe der zu messenden Flüssigkeit umhüllt. Durch diese unerläßliche Anordnung haben wir eine absolute Konstanz der Tropfenzahl erreicht. Diese Anordnung des Rohres muß man immer, auch für die Vergleichsflüssigkeit (Wasser) anwenden, damit die Tropfen der verschiedenen Flüssigkeiten sich unter denselben Bedingungen im Felde befinden.

Die Geschwindigkeit des Herausfließens der Tropfen N und N_0, infolgedessen auch die Tropfenzahl, wird durch den Hahn M geregelt und zwar wird sie für jede Flüssigkeit je nach ihrer Viskosität geregelt, damit die Zählung der Tropfenzahl geregelt wird. Hat man einmal den Hahn M für eine Flüssigkeit reguliert, so messen wir die Zahlen ν_0 und ν ohne seine Regulierung zu ändern.

Für das Wasser reguliert man den Hahn so, daß wir außerhalb des Feldes 100 Tropfen für das Volumen zwischen μ und μ_1 haben.

Experimentelle Ergebnisse. Indem wir die Entfernung der Polstücke des Elektromagneten unverändert hielten, änderten wir jedesmal die Stärke des im Elektromagneten existierenden Stromes und die Entfernung der Mündung des Tropftrichters von der Achse der Polstücke yy und bestimmten wir in der

Weise die entsprechende Tropfenzahl, so haben wir für die verschiedenen Flüssigkeiten charakteristische Tabellen des Verlaufes des Phänomens.

Die nachstehende Tab. I stellt die Änderung der Tropfenzahl von Benzin (spez. Gew. = 0,71) für verschiedene Stellungen der Mündung über (+) und unter (−) der Achse yy und für Stromstärken $I = 0$, 2,5, 5, 7,5 und 10 Ampere.

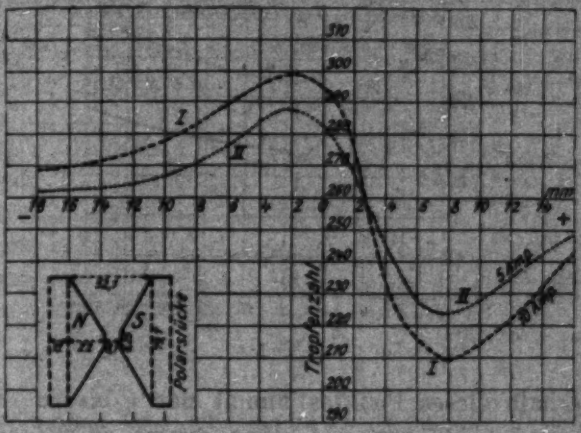


Fig. 3.

Diese Ergebnisse werden graphisch in Fig. 3 wiedergegeben. Kurve I gibt die Tropfenzahl von Benzin in Funktion der Entfernung von der Achse yy und für Stromstärke $I = 10$ Ampere, Kurve II für Stromstärke 5 Ampere.

Tabelle I.

Benzin.

Ampere	Entfernungen der Mündung oberhalb der Achse yy in mm					Entfernungen der Mündung unterhalb der Achse yy in mm					Tropfenzahl
	+20	+15	+7,35	+3,25	+2,45	0	−3,25	−6,75	−15	−20	
0	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	
2,5	257	253	234	254	260	278	272	267	261	260,1	
5	255	248	225	250	260	282	287,8	273	262	261	
7,5	249	242	213	248	260	288	294	284	266	263	
10	243	236	210	244	260	295	297	287	268	265	

Aus dem Obenerwähnten bemerkt man, daß es einen Punkt des Feldes gibt (2,45 mm oberhalb der Achse) bei dem die Tropfenzahl gleich ist der Zahl der Tropfen, die außerhalb des Feldes erzeugt werden ($\nu_0 = 260$).

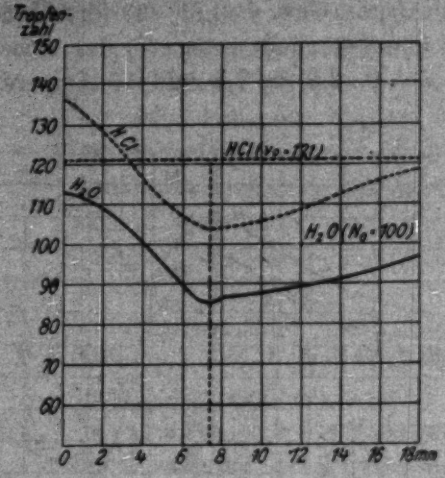


Fig. 4.

Oberhalb dieses Punktes nimmt das ν bis zu einer Entfernung von + 7,35 mm ab, dann nimmt es wieder zu und wird gleich der Konstanten ($\nu_0 = 260$) außerhalb des Feldes (in einer Entfernung Δ = ca. 38 mm). Dagegen nimmt ν von der Entfernung + 2,35 mm zu und erreicht sein Maximum in einer Entfernung von − 3,20 mm, unterhalb der Achse yy nimmt er dann allmählich ab und wird gleich 260 außerhalb des Feldes.

Ähnliche Kurven erhalten wir für verschiedene Flüssigkeiten. So gibt Fig. 5 Kurven für drei verschiedene Flüssigkeiten: Benzol ($d = 0{,}863$), Aceton ($d = 0{,}793$) und käufliches Benzin ($d = 0{,}71$), für welche die Tropfenzahlen außerhalb des Feldes sind:

Benzol	$\nu_0 = 232$
Aceton	$\nu_0 = 249$
Benzin	$\nu_0 = 260$

Bei der relativen Messung ziehen wir für größere Genauigkeit der Messung diejenige Entfernung vor, bei der wir die niedrigste Zahl ν (z. B. + 7,35 mm) finden.

Die Kurven (Fig. 4) stellen die Tropfenzahl von Wasser und Salzsäure ($d = 1{,}18$) im gleichen Felde dar.

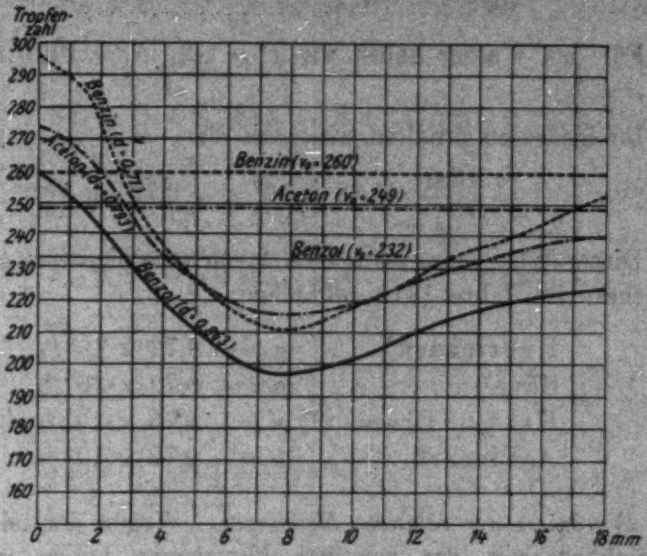


Fig. 5.

Bestimmung des u des Wassers durch absolute Messung. Durch Erregung des Elektromagneten durch einen Strom einer konstanten Stärke von 10 Ampere haben wir die Stärke des Feldes H bei verschiedenen Entfernungen von der Achse, die je eine Differenz von einem Millimeter voneinander aufweisen.

Zu diesem Zwecke haben wir die Methode der Wismutspirale angewandt, indem wir die Ebene der Spirale parallel der Achse $y\,y$, d. h. parallel der dynamischen Linien des Feldes anordneten, nachdem wir vorher durch Messungen die eigene Kurve der Spirale ausarbeiteten.

Aus dieser Kurve können wir das Produkt $H\frac{dH}{dx}$ finden. In der Tat: Da die Mündung des Tropftrichters sich in einer Entfernung von + 7,35 mm und der Mittelpunkt des Wassertropfens in einer solchen von + 6,5 mm befindet, so finden wir die dieser entsprechende Intensität des Feldes $H = 15350$ Gauss aus der genannten Kurve. Die Differenz ΔH, die dem $\Delta x =$ 0,1 cm entspricht, um den Wert des H, ist

$$\Delta H = 16000 - 14770 = 1230;$$

daraus folgt

$$H\frac{dH}{dx} = \frac{15350 \times 1230}{0,1} = 18,88 \times 10^7.$$

Für das Wasser haben wir ($t^0 = 82$), $N_0 = 100$, $N = 86$ und $d = 1$.

Infolgedessen erhalten wir nach (3):

$$u = -\frac{14 \times 981}{100} : 18,88 \times 10^7 = -0,727 \times 10^{-6}.$$

Dieser Wert des u ist auch der von verschiedenen anderen Forschern im Jahre 1912 gefundene:

Henrichsen[1]) . . . ($u = -0,72 \times 10^{-6}$),
Sève[2]) . . . . . ($u = -0,72 \times 10^{-6}$),
Hass u. Drapier[3]) ($u = -0,73 \times 10^{-6}$),
A. Piccard . . . . . ($u = -0,72 \times 10^{-6}$).

Ergebnisse der relativen Messungen. Wegen der leichteren Durchführbarkeit der relativen Messungen haben wir bei unseren Forschungen dieser Methode den Vorzug gegeben. Die Mündung des Tropftrichters haben wir in einer Entfernung von + 7,35 mm gehalten, bei derselben finden wir das Maximum der Differenz für Wasser $N_0 - N$.

Wir haben

$$N_0 = 100,\ N = 86$$

und

$$u = -0,72 \times 10^{-6} \text{ korrigiert (Sève).}$$

Die in nebenstehender Tab. II erwähnten Tropfzahlen n_0 und n haben wir gefunden indem wir in den Tropftrichter sukzessiv verschiedene Flüssigkeiten brachten, aus welchem wir mit Hilfe der Formel (4) den Koeffizienten u' (vorletzte Kolonne Z) bestimmten.

Aus dieser Tabelle geht die Genauigkeit und Sicherheit unserer Methode hervor. Die Ergebnisse unserer Messungen

1) S. Henrichsen, Wied. Ann. 45. S. 88. 1892.
2) P. Sève, Journ. de Phys. 3. 1912.
3) Hass u. Drapier, Verh. d. D. Phys. Ges. 1912. S. 761.

Tabelle II.

	A. $u' \times 10^6$ =	Dichte		t^0	ν_0	ν	Z. $u' \times 10^6$ =	Dichte d
Toluol	−0,696	0,87	Meslin 1906	29°	223,6	198	−0,66	0,855
Xylol	−0,706	0 87	Meslin 1906	29,5°	225	198	−0,70	0,85
Ameisensäure	−0,592	1,22	Meslin 1906	29,5°	230	207	−0,60	1,195
Chloroform	−0,858	1,49	Meslin 1906	29°	426	378	−0,85	1,405
	−0,78	1,49	Henrichsen 1888					
Terpentinöl	−0,707	0,87	Meslin 1906	29°	229	192	−0,710	0,86
Aceton	−0,516	0,80	Meslin 1906	25°	246	215	−0,52	0,793
				29°	249	215	−0,51	0,793
Methylalkohol	−0,592	0,796	Meslin 1906	29°	251	223	−0,495	0,785
	−0,602	0,795	Henrichsen 1888	29°	258	224	−0,54	0,792
Essigsäure	−0,609	1,05	Meslin 1906	29°	274	244	−0,60	1,042
Benzin	—	—	—	29°	260	210	−0,69	0,705
				29°	260	210	−0,70	0,71
H_2SO_4	−0,85	1,84	Faraday 1853	28°	211	193	−0,805	1,83
	−0,77	1,833	Quincke 1885	30°	209	192	−0,76	1,82
HCl	−0,77	1,165	Quincke 1885	28°	128	112	−0,77	1,18
				27,5°	121	104,5	−0,78	1,164
HNO_3	−0,72	1,40	Faraday 1853	29°	172,7	155,7	−0,696	1,38
	−0,65	1,887	Quincke 1885	31°	170	153	−0,704	1,37
Benzol	−0,692	0,8°	Meslin 1906	30°	238	202	−0,68	0,87
				26°	235	200	−0,67	0,87
Äthylalkohol	−0,645	0,794	Meslin 1906	27°	245	209	−0,614	0,812
	−0,639	0,789	Henrichsen 1888	26°	255	215	−0,636	0,788
	—	—	—	25,5°	258	218	−0,628	0,788
Glyzerin	−0,812	1,26	Meslin 1906	28°	127	109,8	−0,82	1,18

Kolonne A. enthält die Ergebnisse, die von verschiedenen Forschern gefunden wurden. Die vorletzte Kolonne Z. enthält die mit Hilfe unserer Methode gefundenen entsprechenden Resultate.

stimmen mit denen verschiedener Forscher, die mit Hilfe anderer Methoden arbeiteten, überein.

Die kleine Differenz einiger dieser Resultate ist einerseits auf das spezifische Gewicht, andererseits auf die Temperaturen zurückzuführen, da wir bei einer Temperatur von 26 bis 31° C. arbeiteten, während die meisten der anderen Forscher bei 20° C. arbeiteten.

Athen, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 12. Oktober 1921.)

4. *Bemerkung zu meiner Arbeit: „Das Verhalten Hertzscher Gitter"; von Richard Gans.*

Hr. Arkadiew machte mich freundlichst darauf aufmerksam, daß ich bei dem Vergleich des von Schaefer und Laugwitz gemessenen Reflexionsvermögens von Gittern für elektrische Wellen mit meinen theoretischen Formeln[1]) unberechtigterweise auch Kruppin mit herangezogen habe, da dieses Material eine von Eins verschiedene Permeabilität hat.

Ich habe die Theorie nur für $\mu = 1$ entwickelt, doch ist es leicht, sie auch für den Fall $\mu \neq 1$ abzuleiten. Dann gilt nämlich nach meinen Gleichungen (56) und (43)

$$(1) \quad \tau_0 = \frac{\mu}{kb} \frac{J_0(kb)}{J_0'(kb)}; \quad kb = q\sqrt{-i} = \sqrt{8\pi^2 \mu \sigma n b^2} \cdot \sqrt{-i}.$$

Daraus folgt

$$(2) \quad \tau_0 = -\frac{2\mu i}{q^2} \Omega(q),$$

wo

$$(3) \quad \Omega(q) = -\frac{q\sqrt{-i}}{2} \frac{J_0(q\sqrt{-i})}{J_0'(q\sqrt{-i})} = \Omega_1 + i\Omega_2$$

ist. Hier sind

$$(4) \quad \Omega_1 = \frac{r}{r_0}; \quad \Omega_2 = 2\pi n \frac{L}{r_0}$$

die bekannten Funktionen, die den Widerstand r und die innere Selbstinduktion L eines Drahtes für Schwingungen zu seinem Gleichstromwiderstande r_0 in Beziehung setzen.

Aus τ_0 berechnet sich dann mittels meiner Formeln (62), (63), (64) und (65) das Reflexionsvermögen, das Absorptionsvermögen sowie die Durchlässigkeit des Gitters.

Die Resultate für Silber, Platin und Manganin bleiben bestehen, da diese Stoffe nicht ferromagnetisch sind; für

1) R. Gans, Ann. d. Phys. 61. S. 447. 1920.

Kruppin kann ich leider die Rechnung nicht durchführen, da mir seine Permeabilität unbekannt ist.

Zeichnet man für eine bestimmte Schwingungszahl das Reflexionsvermögen als Funktion der Wurzel des Gleichstromwiderstandes, so gibt meine Theorie eine nach unten konkave Kurve, während, wie Hr. Arkadiew in seinem Schreiben an mich bemerkt, seine Beobachtungen [1]), sowie die der Herren Schaefer und Laugwitz nach unten konvexe Kurven ergeben.

La Plata, Instituto de Física, 19. Oktober 1921.

1) W. Arkadiew, Ann. d. Phys. 45. S. 148 u. 146. 1914.

(Eingegangen 29. November 1921.)

5. *Bemerkungen zu der Arbeit „Die Permeabilität des Nickels für schnelle elektrische Schwingungen" von Richard Gans und Ramón G. Loyarte und die Priorität Arkadiews;* von *Richard Gans.*

In einer kürzlich von Loyarte und mir[1]) veröffentlichten Arbeit hatten wir theoretisch gezeigt, daß bei ferromagnetischen Substanzen in die Maxwellschen Gleichungen neben der Permeabilität eine „magnetische Leitfähigkeit" eingeführt werden muß, die der Dämpfung der Elementarmagnete Rechnung trägt, und die Beobachtungen ergaben, daß man auf diese Weise die Abhängigkeit der Permeabilität von der Wellenlänge gut darstellen kann.

Nun hat mich Hr. W. Kaufmann in liebenswürdiger Weise darauf aufmerksam gemacht, daß bereits Arkadiew[2]) diesen Begriff der magnetischen Leitfähigkeit eingeführt und zur Berechnung der Dispersion der Permeabilität benutzt hat. Daraufhin habe ich eine kleine Notiz an die Annalen der Physik gesandt, in der ich die Priorität Arkadiews anerkannt habe. Inzwischen ist nun eine neue Mitteilung Arkadiews[3]) erschienen, in der er selbst — berechtigterweise — diese Priorität fordert und zu verschiedenen Punkten unserer Arbeit Stellung nimmt. Da es mir wünschenswert erschien, hierauf etwas näher einzugehen, habe ich die an die Annalen gesandten Bemerkungen zurückgezogen, um im Zusammenhang auch die letzte Publikation Arkadiews berühren zu können.

Zunächst und vor allem möchte ich auch meinerseits feststellen, daß Hr. Arkadiew (a. a. O.) tatsächlich bereits im Jahre 1913 den Begriff der magnetischen Leitfähigkeit ein-

1) R. Gans u. R. G. Loyarte, Ann. d. Phys. 64. S. 209. 1921.
2) W. Arkadiew, Physik. Zeitschr. 14. S. 928. 1913.
3) W. Arkadiew, Ann. d. Phys. 65. S. 643. 1921.

geführt und die Abhängigkeit derselben sowie der Permeabilität von der Schwingungszahl theoretisch berechnet hat. (Seine russischen Veröffentlichungen sind mir leider unzugänglich, und außerdem könnte ich sie nicht lesen.) Er erwähnt in seiner Arbeit auch von ihm angestellte Messungen über die Permeabilität des Eisens und Nickels, deren Resultate er schon früher[1]) ohne Einzelheiten, später eingehend[2]) veröffentlicht hat, aus denen er die Konstanten der Dispersionskurve ermittelt hat, eine Aufgabe, deren sich Hr. Loyarte und ich später unterzogen haben. *Hrn. Arkadiew gebührt deshalb uneingeschränkt die Priorität* bezüglich der theoretischen und experimentellen Inangriffnahme dieses Problems.

Ich bedaure, daß ich ihm erst jetzt gerecht werde. Daß ich seine zweite Arbeit aus dem Jahre 1913 (Physik. Zeitschr. 14. S. 928) bei unserer Publikation übersehen habe, erklärt sich daraus, daß ich der Redaktion unserer Arbeit zwei von Loyarte vor Jahren in spanischer Sprache veröffentlichte vorläufige Mitteilungen[3]) zugrunde gelegt habe, in denen Arkadiews Arbeiten nicht gebührend berücksichtigt worden sind. Als Entschuldigung bitte ich gelten zu lassen, daß ich nicht in der Lage war, während der Kriegsjahre in europäischen Zeitschriften etwas erscheinen zu lassen und deshalb in der letzten Zeit viele seit langem fertige Untersuchungen von mir und meinen Mitarbeitern druckfertig machen mußte. Die deutschen wissenschaftlichen Zeitschriften von 1915 an habe ich sämtlich erst Ende 1919 erhalten und nicht sofort eingehend studieren können. Das ist der Grund, weshalb ich Arkadiews Arbeit aus dem Jahre 1919 (Ann. d. Phys. 58. S. 105) erst las, als ich meine mit Loyarte gemeinsam gemachte Publikation abgeschlossen hatte, wie ich schon früher[4]) erwähnte.

Nun einige Bemerkungen zur Sache selbst. Die Endformeln, welche Ardadiew für die Permeabilität und magnetische Leitfähigkeit in ihrer Abhängigkeit von der Periode an-

1) W. Arkadiew, Physik. Zeitschr. 14. S. 561. 1913.
2) W. Arkadiew, Ann. d. Phys. 58. S. 105. 1919.
3) R. G. Loyarte, Contribución al estudio de las ciencias. Universidad de La Plata 1. S. 451. 1916; 2. S. 103. 1917.
4) R. Gans, Ann. d. Phys. 64. S. 250. 1921.

gibt[1]), sind die gleichen, welche von Loyarte und mir abgeleitet worden sind, seine Ausgangsformel (3) ist mir aber nicht verständlich. Da diese Unklarheit seines Ansatzes ihn zu einem anderen Mißverständnis unserer Resultate geführt hat, so wollen wir noch einmal kurz auf die Bewegungsgleichung eingehen. Diese lautet in unserer Bezeichnungsweise[2])

$$(1) \qquad \ddot{\vartheta} + \frac{k}{J}\dot{\vartheta} + 4\pi^2 n_0^2 \vartheta = -\frac{MK}{J}\sin\alpha.$$

Hier ist (vgl. unsere Formel (10))

$$(2) \qquad K = H + g\mathfrak{M}$$

die erregende Kraft, α der Winkel, den K mit dem molekularen Felde A am Orte eines bestimmten Magnetons vom Momente M und dem Trägheitsmomente J bildet; k ist der Reibungsfaktor, n_0 die Eigenschwingungsdauer des ungedämpft gedachten Elementarmagneten.

Wollen wir aus (1) eine Gleichung für die zeitliche Änderung der Magnetisierung erhalten, so haben wir rechts K durch (2) zu ersetzen, müssen die ganze Gleichung mit $-M\sin\alpha$ multiplizieren, über alle N in der Volumeinheit befindlichen Magnetonen summieren, müssen berücksichtigen, daß (nach unserer früheren Formel (6))

$$(3) \qquad \mathfrak{M} = -M\Sigma\vartheta\sin\alpha$$

ist, und daß $\Sigma\sin^2\alpha = \frac{2}{3}N$ ist, und erhalten

$$(4) \qquad \ddot{\mathfrak{M}} + \frac{k}{J}\dot{\mathfrak{M}} + 4\pi^2\left(n_0^2 - \frac{gNM^2}{6\pi^2 J}\right)\mathfrak{M} = \frac{2}{3}NM^2H.$$

Da aber nach unserer früheren Formel (13)

$$(5) \qquad n_0^2 - \frac{gNM^2}{6\pi^2 J} = n_0'^2; \qquad \frac{NM^2}{6\pi^2 J} = \varkappa_0 n_0'^2$$

gesetzt war, so gilt

$$(6) \qquad \ddot{\mathfrak{M}} + \frac{k}{J}\dot{\mathfrak{M}} + 4\pi^2 n_0'^2\mathfrak{M} = 4\pi^2 n_0'^2 \varkappa_0 H.$$

Diese Gleichung bezieht sich ihrer Ableitung und ihrem Sinne nach auf gewisse Mittelwerte von ϑ, nämlich auf die

1) W. Arkadiew, Physik. Zeitschr. 14. S. 930. 1913, Formeln (14) und (15).

2) R. Gans u. R. G. Loyarte, Ann. d. Phys. 64. S. 212. 1921, Formel (1).

von $\vartheta \sin\alpha$, während (1) für ein einzelnes Magneton Gültigkeit hat.

Betrachten wir die freie Schwingung eines einzelnen Elementarmagneten, während die übrigen Magnetonen in Ruhe sind, so haben wir die rechte Seite von (1) gleich Null zu setzen. Die so erhaltene Gleichung gilt aber auch, wenn die Teilchen ungeordnete Bewegungen, etwa infolge der thermischen Agitation, ausführen, so daß keine Magnetisierung vorhanden ist. Die für diese Bewegungen gültige Schwingungszahl ist n_0, ihr Reibungsfaktor k.

Haben wir aber beispielsweise durch ein Feld H eine Magnetisierung $\mathfrak{M}$, d. h. in gewisser Beziehung geordnete Ablenkungen, hervorgerufen und unterdrücken wir plötzlich H, so ändert sich $\mathfrak{M}$ mit der Zeit gemäß der homogen gemachten Gleichung (6). Hier haben wir *denselben* Reibungsfaktor k, aber die kleinere Schwingungszahl n_0' (immer für ungedämpfte Systeme verstanden).

Ganz ähnliche Verhältnisse liegen bei einem System linearer Dipole vor, wie Planck[1]) in seiner Dispersionstheorie gezeigt hat (man beachte besonders seine Gleichungen (15) und (19), von denen letztere auch nur, ohne daß er es besonders sagt, für Mittelwerte gilt).

Arkadiew schreibt aber als Ausgangsgleichung in unserer Bezeichnungsweise

$$\ddot{\vartheta} + \frac{k}{J}\dot{\vartheta} + 4\pi^2 n_0'^2 \vartheta = -\frac{MH}{J}\sin\alpha.$$

Das ist weder die für ein einzelnes schwingendes Magneton gültige Gleichung (1), noch die für Mittelwerte zu benutzende Gleichung (6), doch heben sich, wie schon gesagt, die Folgen dieses unstrengen Ansatzes im Endergebnis heraus.

Bei der Bestimmung der molekularen Konstanten des Magnetons haben wir (a. a. O. S. 247) unter anderem das logarithmische Dekrement δ der Schwingung eines eingelnen Elementarmagneten berechnet und gefunden, daß die Einstellung sich ausgesprochen periodisch ($\delta = 0{,}0381$) mit sehr geringer

1) M. Planck, Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wiss. 24. S. 470. 1902.

Dämpfung vollzieht, während eine durch ein zeitlich konstantes Feld H hervorgerufene Magnetisierung $\mathfrak{M}$ bei plötzlicher Unterdrückung von H sich aperiodisch der Null nähert. Dieser auf den ersten Blick überraschende Unterschied erklärt sich aus den Gleichungen (1) und (6), wie wir schon früher betonten, weil (1) die Schwingungszahl n_0 und den Dämpfungsfaktor k enthält, (6) dagegen die viel kleinere Schwingungszahl n_0' *bei dem gleichen* (das bezweifelt Arkadiew) Dämpfungsfaktor k, und es ist ja bekannt, daß Herabsetzung der Frequenz in der Tat eine periodische Bewegung in eine aperiodische überführen kann.

Loyarte und ich hatten gerügt, daß Arkadiew seine μ-Werte, die für sehr große n und sehr kleine H gelten, in einer Kurve (vgl. unsere frühere Fig. 1) mit den Messungsergebnissen anderer Physiker zusammenstellt, die bei kleineren n aber endlichen H gewonnen sind. Daß diese graphische Darstellung ganz unvergleichbare Zahlen heranzieht, hat er, wie ich jetzt sehe, später selbst erkannt (Physik. Zeitschr. 14. S. 34. 1913), ich bin jedoch nicht in der Lage, seine Verteidigung dieses Verfahrens zu verstehen. Was soll denn diese Kurve zum Ausdruck bringen? Sie würde doch erst den Einfluß der Frequenz zeigen, wenn man als Ordinate durchweg die Anfangspermeabilität gewählt hätte, so wie Loyarte und ich verfahren sind.

Schließlich sagte Hr. Arkadiew (Physik. Zeitschr. 14. S. 561. 1913) bei der Angabe seiner Versuchsresultate, daß die Zahlen für die scheinbare Permeabilität unter der Voraussetzung gewonnen sind, daß die Magnetisierung keine Verzögerung gegen die Feldänderungen (soll heißen: gegen die Feldstärke) zeigt. Das hatten wir so gedeutet, als ob er die wirklich vorhandene Verzögerung bei der Berechnung vernachlässigt habe, und deshalb hatten wir erklärt, da wir aus seiner kurzen Notiz nicht entnehmen konnten, wie er gemessen hat, daß er nicht μ bestimmt hat, und man auch nicht wissen kann, welche Größe er eigentlich beobachtet hat. Nun geht aus seiner anderen Veröffentlichung (Physik. Zeitschr. 14. S. 928. 1913) hervor, daß er annahm, $\mu\,(\sqrt{1+\gamma^2}+\gamma)$ in unserer Bezeichnungsweise gemessen zu haben, bewiesen hat er es aber nicht, sondern nur durch Analogieschluß vom Verhalten des Extink-

tionskoeffizienten ebener Wellen auf das Abklingen von Drahtwellen für richtig angenommen. Wir haben dagegen nachgewiesen, daß bei unserer Meßmethode tatsächlich obige Kombination von μ und γ in Frage kommt, und als ich Arkadiews Annalenarbeit (58. S. 105. 1919) in die Hand bekam, leitete ich aus dem Prinzip seines Meßverfahrens ab (Ann. d. Phys. 64. S. 250. 1921), daß auch er dieselbe Größe gemessen hat. Er selbst aber setzt auch dort noch in den theoretischen Formeln einfach die magnetische Leitfähigkeit $\varrho = 0$ und ersetzt in der Endgleichung einfach μ durch $\mu(\sqrt{1+\gamma^2}+\gamma)$, was, wie gesagt, richtig ist, aber wohl nicht selbstverständlich war.

Nun noch ein Wort über die Ergebnisse der Arbeit Arkadiews und unserer Messungen. Die scheinbare Permeabilität μ^* läßt sich als Funktion der Schwingungszahl n durch die drei Konstanten μ_0, λ_0', ε darstellen. Diese haben die Werte

	nach Gans u. Loyarte	nach Arkadiew
μ_0	12,0	13,2
λ_0'	24,3	7,3
ε	1,3	5

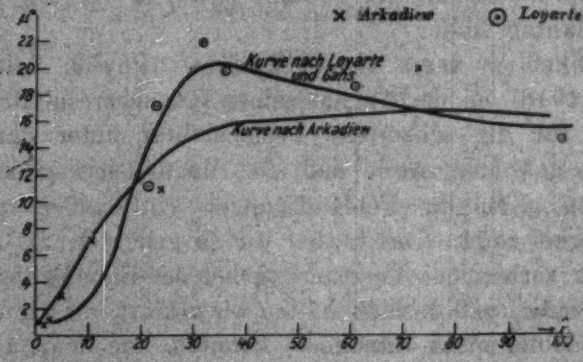


Fig. 1.

In der Fig. 1 ist die theoretische Kurve konstruiert, die den Konstanten von Arkadiew entspricht, sowie die, welche aus unseren Konstanten folgt. Daraus ergibt sich, daß unsere Kurve sich der Gesamtheit der Beobachtungen wohl besser an-

paßt als die Arkadiews. Allerdings behauptet er auf Grund seiner Messungen, daß seine Zahlen mit unseren nicht vergleichbar seien, da die Permeabilität von der Drahtdicke abhängig sei[1]), was mir für Nickel doch wohl nicht genug geklärt zu sein scheint.

Jedenfalls werden neue Messungen, die die Wellenlängenbereiche Arkadiews und Loyartes umfassen, genauere Werte der Konstanten erwarten lassen.

Als wichtigsten Punkt dieser Notiz bitte ich folgenden anzusehen: Hr. Arkadiew hat vor Loyarte und mir den Begriff der magnetischen Leitfähigkeit eingeführt, ihre Abhängigkeit von der Wellenlänge, sowie die der Anfangspermeabilität theoretisch berechnet und aus seinen experimentellen Ergebnissen die drei für die Dispersion charakteristischen Konstanten zu ermitteln gesucht.

La Plata, Instituto de Física, 18. November 1921.

---

1) W. Arkadiew, Ann. d. Phys. 58. S. 134 u. 135. 1919.

(Eingegangen 21. Dezember 1921.)

6. *Bemerkung zu der Arbeit von B. Kurze: „Einiges zur Theorie der Elektrizitätsleitung in Flammengasen“;* *von Erich Marx.*

Die auf S. 134 in den Ann. d. Phys. 66. 1921 enthaltene Kritik an meiner lichtelektrischen Theorie der Flammenleitung (Ann. d. Phys. 50. S. 520. 1916) wird durch die eingehenden Ausführungen der (Ann. d. Phys. 65. S. 657. 1921) von mir veröffentlichten Arbeit leicht verständlich und eindeutig widerlegt.

(Eingegangen 5. Dezember 1921.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1921. № 23.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 66.

1. *Funkenlinien im Röntgenspektrum;* *von Gregor Wentzel.*

Einleitung.

Die Systematik der Röntgenspektren konnte in früheren Arbeiten des Verfassers[1]) zu einem vorläufigen Abschluß gebracht werden. Das Ergebnis ist, kurz zusammengefaßt, folgendes:

Die ganze Fülle der Röntgenlinien läßt sich durch ein einfaches *Niveau- und Linienschema*[2]) beschreiben, welches bei schweren Elementen 1 *K*-Niveau, 3 *L*-Niveaus, 5 *M*-Niveaus, 7 *N*-Niveaus, 5 *O*-Niveaus und 3 *P*-Niveaus enthält. In jeder Schale ordnen sich die Niveaus paarweise zu Dubletts; und zwar wechseln über das ganze Niveauschema hin *reguläre und irreguläre Dubletts*[3]) (konstante $\Delta\lambda$ bzw. $\Delta\sqrt{\nu}$) *ab*. Werden die Niveaus in geeigneter Weise durch zwei Reihen von Quantenzahlen, n („Azimutalquantum") und m („Grundquantum"), numeriert, so gilt folgendes *Auswahlgesetz*: zwei Niveaus kombinieren dann und nur dann miteinander, wenn sich ihre Grundquantenzahlen m um ± 1 und zugleich ihre Azimutalquantenzahlen n um ± 1 oder 0 unterscheiden.

Die von dieser Systematik geforderten Linien sind in der *K*- und *L*-Serie bereits fast ausnahmslos aufgefunden worden. Daneben existieren allerdings auch mehrere schwächere Linien, die sich der Systematik nicht fügen; unter ihnen hat man zwei Arten von Linien zu unterscheiden. Die Linien der ersten Art lassen sich zwar als Kombinationen im Niveau-

1) G. Wentzel, Zeitschr. f. Phys. 6. S. 84. 1921; 8. S. 85. 1921.

2) Vgl. auch A. Smekal, ebenda 5. S. 91 u. 121. 1921; D. Coster, ebenda 5. S. 139. 1921; 6. S. 185. 1921; A. Dauvillier, Compt. rend. 173. S. 647. 1921.

3) Vgl. auch A. Sommerfeld u. G. Wentzel, Zeitschr. f. Phys. 7. S. 86. 1921.

schema darstellen, widersprechen dann aber dem Auswahlprinzip. Heute kennt man sieben, sämtlich sehr schwache Linien dieser Art; in der Bezeichnung von Dauvillier sind es in der L-Serie die folgenden:

$$\beta_7' = L_1 - N_2, \quad \beta_8 = L_3 - M_1, \quad \beta_9 = L_3 - M_2,$$
$$\beta_{11} = L_2 - M_3 (L_3 - M_5?), \quad \gamma_6 = L_2 - N_2, \quad \gamma_9 = L_3 - N_3;$$

dazu kommt noch die von Duane und Stenström entdeckte K-Linie $K - L_3$. Die Deutung dieser Linien bietet keine prinzipielle Schwierigkeit, da man ja immer störende Atomfelder für die Durchbrechung des Auswahlprinzips verantwortlich machen kann.

Im Gegensatz zu ihnen lassen sich aber die Linien der zweiten Art überhaupt nicht als Kombinationen zweier Niveaus unseres Schemas darstellen; sie sind der eigentliche Gegenstand vorliegender Untersuchungen. Besonders charakteristisch treten sie in der K-Serie der leichtesten Elemente auf, und zwar als Satelliten der $K\alpha$- und der $K\beta$-Linie (Siegbahn und Stenström, Hjalmar). Auch in der L-Serie der leichteren Elemente ist eine solche Linie ($L\alpha_3$) als harter Begleiter von $L\alpha$ beobachtet; wir glauben ihre Fortsetzung in einer Linie zu erkennen, die neuerdings bei Os, Ir und Pt von Dauvillier[1]) gefunden worden ist (vgl. § 6). Bei den schweren Elementen haben Dauvillier[2]) und Coster[3]) außerdem einen harten $L\gamma$-Begleiter gemessen ($L\beta_2''$, $L\beta_3$). Damit ist das Material der einwandfrei bei mehreren Elementen festgestellten Linien bereits erschöpft. Auf zerstreute Linien, die nur bei einzelnen Elementen beobachtet sind, gehen wir nicht ein, da ihre Zugehörigkeit zum Spektrum des betreffenden Elementes in jedem Falle bezweifelt werden muß, solange die Linie nicht auch bei einem Nachbarelement beobachtet ist.[4])

1) A. Dauvillier, a. a. O.

2) A. Dauvillier, Compt. rend. 172. S. 1350. 1921 u. a. a. O.

3) D. Coster, Zeitschr. f. Phys. 6. S. 185. 1921.

4) Verf. hat nur von fünf solcher Linien Kenntnis, die A. Dauvillier (a. a. O.) teils bei 79 Au, teils bei 74 W in der Nähe von $L\zeta$ als äußerst schwache Linien („excessivement faibles") beobachtet hat. Sie ließen sich nötigenfalls im Rahmen der im folgenden vertretenen Auffassung erklären.

Wir behaupten, daß alle diese bisher ungedeuteten und der bisherigen Systematik durchaus fremden Linien den *Funkenlinien* der optischen Spektren entsprechen. Der Unterschied zwischen Bogen- und Funkenspektren ist bekanntlich der, daß jene vom neutralen, diese vom ionisierten Atom emittiert werden. Röntgenemission kommt allerdings überhaupt nur im ionisierten Atom zustande, da das „springende" Elektron in der Endschale einen Platz frei finden muß. Unsere Behauptung geht nun dahin, daß *die Linien des regulären Schemas vom einfach ionisierten, die übrigen vom doppelt oder höher ionisierten Atom emittiert werden.* Wir werden der Kürze halber weiterhin jene Linien als „Bogenlinien", diese als „Funkenlinien" bezeichnen.

Wir erläutern das Gesagte am Beispiel der Linie $K\alpha$ und ihrer kurzwelligen Begleiter $K\alpha_3\,\alpha_4\,\alpha_5\,\alpha_6$. Fig. 1 gibt

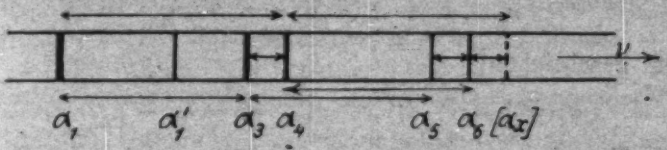


Fig. 1.

eine Vorstellung von dem Linienbilde. Die Linien $\alpha_3\,\alpha_4$ (entdeckt von Siegbahn und Stenström 1916), die zwar gegen α_1 schwach, aber doch im Verhältnis zu den übrigen Satelliten der K-Serie recht intensiv sind, sprechen wir als Funkenlinien erster Ordnung an, die schwachen Linien $\alpha_5\,\alpha_6$ (Hjalmar 1920) als Funkenlinien zweiter Ordnung. Man nehme an, es sei möglich, wenn auch wenig wahrscheinlich, daß die bereits einfach ionisierte K-Schale, bevor sie sich durch ein äußeres Elektron wieder vervollständigt, zum zweitenmal ionisiert werde. Geht dann ein Elektron aus der L-Schale in die doppeltionisierte K-Schale über, so ist die dabei emittierte Linie $K\alpha_4$. Nach diesem Übergang ist die K-Schale immer noch einfach ionisiert, und es wird abermals ein Elektron aus der L- in die K-Schale übergehen können; da aber die L-Schale dann im Anfangszustand einfach, im Endzustand doppelt ionisiert ist, so wird dabei eine von $K\alpha_1$ verschiedene Linie emittiert werden: $K\alpha_3$.

Ferner werde angenommen, es seien noch höher ionisierte Atomzustände erreichbar, beispielsweise der Zustand, in welchem die K-Schale doppelt, die L-Schale einfach ionisiert ist. Erfolgt jetzt ein Elektronenübergang $K \to L$, so wird die $K\alpha_6$-Linie emittiert; im Endzustand ist die K-Schale einfach, die L-Schale doppelt ionisiert. Ihre normale Besetzung erhält die K-Schale erst durch nochmaligen Übergang $K \to L$ wieder; dabei wird $K\alpha_5$ emittiert. Von den Linien $\alpha_3\,\alpha_4$ unterscheiden sich $\alpha_5\,\alpha_6$ nur dadurch, daß bei diesen gegenüber jenen die Besetzungszahl der L-Schale sowohl im Anfangs- wie im Endzustand um 1 verringert ist. Genau der gleiche Unterschied besteht aber, wie oben bemerkt, zwischen α_2 und α_1; infolgedessen werden, wie man sich leicht überlegt, die Frequenzdifferenzen $\alpha_5 - \alpha_3$ und $\alpha_6 - \alpha_4$ *in erster Näherung* gleich der Differenz $\alpha_2 - \alpha_1$ sein:

$$\alpha_2 - \alpha_1 = \alpha_5 - \alpha_3 = \alpha_6 - \alpha_4 . \tag{1}$$

Anders geschrieben:

$$\alpha_3 = \tfrac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_5), \qquad \alpha_6 - \alpha_5 = \alpha_4 - \alpha_3 . \tag{2}$$

In der Tat liegt, wie wir später tabellarisch zeigen werden, bei den Elementen, wo α_5 beobachtet ist, α_3 fast genau in der Mitte zwischen α_1 und α_5; und auch die angenäherte Gleichheit der Abstände $(\alpha_3\,\alpha_4)$ und $(\alpha_5\,\alpha_6)$ kommt in den Hjalmarschen Messungen gut zum Ausdruck (vgl. Fig. 1).

Der Hauptunterschied zwischen optischen und Röntgenfunkenlinien ist der folgende: Das Valenzelektron, das *optische* Linien emittiert, steht unter dem Einfluß einer effektiven Kernladung, die im neutralen Atom 1, im ionisierten Atom 2 ist. Dies bedeutet bekanntlich für den Übergang von Bogen- zu Funkenspektren eine Multiplikation der Energieterme und ihrer Differenzen mit 4. Im Atominnern dagegen ist die effektive Kernladung $\gg 1$, und ihre Änderung um eine Einheit oder weniger hat auf die Terme nur relativ geringen Einfluß. Daraus erklärt sich die charakteristische Eigenschaft der Röntgenfunkenlinien, daß sie *stets als Begleiter anderer, intensiverer Linien auftreten*, nämlich derjenigen Bogenlinien, die dem gleichen Elektronenübergang entsprechen. Modellmäßig versteht man dies leicht etwa am Beispiel der $K\alpha$-Satelliten,

die sämtlich dem gleichen Elektronenübergang entsprechen wie ihre Hauptlinie, nämlich dem Übergang $K \to L$.

Die *Anregungsgrenzen* der zueinander gehörenden Bogen- und Funkenlinien sind natürlich verschieden; beispielsweise wird für die Entfernung des zweiten Elektrons aus der K-Schale größere Arbeit aufzuwenden sein als für die des ersten. Doch ist der Unterschied der beiden Arbeiten aus dem soeben angeführten Grunde ein relativ geringer; die ihnen entsprechenden Absorptionskanten werden also einander benachbart sein. Wir werden durch diese Überlegung zwangsläufig zu einer *Erklärung der von* H. Fricke[1]), G. Hertz[2]) *und* W. Stenström[3]) *beobachteten Feinstruktur der K-, L- und M-Absorptionsgrenzen geführt*, welche die diesbezügliche Kosselsche Hypothese[4]) überflüssig macht.[5])

Wir kommen auf sämtliche hier berührten Fragen noch zurück, bringen aber zunächst unsere Auffassung durch mathematische Formulierung schärfer zum Ausdruck.

§ 1. Mathematische Darstellung der höheren Ionisationszustände.

Um die Frequenz einer Röntgenlinie zu berechnen, hat man gemäß der Bohrschen Gleichung

$$h \cdot \nu = W_A - W_E$$

die Energiebilanz des gesamten Atoms, nicht allein des springenden Elektrons zu ziehen. Setzt man die Energie des neutralen Atoms gleich Null, so ist W_A die Ionisierungsarbeit, die erforderlich ist, das Atom in den angeregten Anfangszustand zu versetzen. Im Endzustand ist das Atom wiederum ionisiert; seine Energie W_E ist gleich der Arbeit, die erforderlich wäre, den betreffenden angeregten Zustand direkt herbeizuführen. Bezeichnen wir also den Atomzustand, in welchem die K-, L-, M...-Schale einfach ionisiert ist, bzw. als K-, L-,

1) H. Fricke, Phys. Revue 16. S. 202. 1920.
2) G. Hertz, Zeitschr. f. Phys. 3. S. 19. 1920.
3) W. Stenström, Diss. Lund. 1919.
4) Zeitschr. f. Phys. 1. S. 124. 1920.
5) Auch A. Smekal (Zeitschr. f. Phys. 4. S. 26 § 7. 1921) vermutet einen engen Zusammenhang zwischen den $K\alpha$-Satelliten und der Frickeschen Absorptionskantenfeinstruktur und versucht diese auch bereits auf Grund der Besetzungsverhältnisse der K-Schale zu verstehen.

$M\ldots$. Zustand und die Energie in den betreffenden Zuständen, in ν/R-Einheiten gemessen, bzw. durch die Buchstaben K, L, $M\ldots$, so werden wir sachgemäß z. B. sagen müssen: bei Emission der Linie $K\alpha$ geht das Atom aus dem K-Zustand in den L_1-Zustand über:

(a) $$K\alpha = K \to L_1,$$

und *nicht*: das Elektron geht aus der L_1-Schale in die K-Schale über:

(b) $$K\alpha = L_1 \to K.$$

Wir schreiben im folgenden statt (a):

(c) $$K\alpha = K - L_1$$

und können dann in (c) das Minuszeichen sowohl als nach rechts gerichteten Pfeil wie als algebraischen Operator ansehen.

Die normalen Besetzungszahlen der K-, L-, $M\ldots$-Schale seien bzw. $p_1, p_2, p_3\ldots$ Die Ionisierungsarbeit der K-Schale z. B. ist dann gleich der Zunahme der Atomenergie bei Abnahme von p_1 auf $p_1 - 1$. Man denke sich die Atomenergie als Funktion von $p_1, p_2, p_3\ldots$ gegeben; nach Division durch $h \cdot cR$ werde sie mit $V(p_1, p_2, \ldots)$ bezeichnet. Dann ist:

$$K = V(p_1 - 1, p_2, \ldots) - V(p_1, p_2, \ldots)$$
$$= -\frac{\partial V}{\partial p_1} + \frac{1}{2!}\frac{\partial^2 V}{\partial p_1^2} - \frac{1}{3!}\frac{\partial^3 V}{\partial p_1^3} + \cdots$$

Analog:

$$L = V(p_1, p_2 - 1, p_3, \ldots) - V(p_1, p_2, p_3, \ldots)$$
$$= -\frac{\partial V}{\partial p_2} + \frac{1}{2!}\frac{\partial^2 V}{\partial p_2^2} - \frac{1}{3!}\frac{\partial^3 V}{\partial p_2^3} + \cdots$$

usw.

Von hier aus läßt sich nun die Verallgemeinerung auf den Fall der mehrfachen Ionisierung leicht durchführen. Wir bezeichnen mit $K^{d_1} L^{d_2} M^{d_3}\ldots$ den Atomzustand, in welchem die K-Schale d_1-fach, die L-Schale d_2-fach, die M-Schale d_3-fach ... ionisiert ist ($d_1 \leqq p_1, d_2 \leqq p_2, \ldots$), und mit demselben Zeichen die Energie des Atoms in diesem Zustand bzw. die Arbeit, die aufzuwenden ist, um es in diesen Zustand zu versetzen:

$$K^{d_1} L^{d_2} M^{d_3}\ldots = V(p_1 - d_1, p_2 - d_2, \ldots) - V(p_1, p_2, \ldots).$$

Wir setzen zur Abkürzung:

$$(3)\qquad -\frac{\partial V}{\partial p_i}=u_i,\qquad +\frac{\partial^2 V}{\partial p_i\,\partial p_k}=v_{ik},\qquad -\frac{\partial^3 V}{\partial p_i\,\partial p_k\,\partial p_l}=w_{ikl}.$$

Dann kommt:

$$(4)\qquad \left\{\begin{aligned} K^{d_1}L^{d_2}M^{d_3}\ldots &= \sum_i d_i u_i+\frac{1}{2!}\sum_{ik} d_i d_k v_{ik}\\ &\quad+\frac{1}{3!}\sum_{ikl} d_i d_k d_l w_{ikl}+\ldots\\ &\equiv \Phi(d_1,d_2,d_3,\ldots).\end{aligned}\right.$$

Auf Grund dieser Formel führen wir hier für spätere Zwecke allgemein zwei Rechnungen durch.

Erstens berechnen wir die Arbeit, die aufzuwenden ist, um das im Anfangszustand (4) befindliche Atom abermals höher zu ionisieren, indem der s^{ten} Schale ein Elektron entzogen wird:

$$d_s\to d_s+1.$$

Die zugehörige Absorptionsgrenzfrequenz ist:

$$(5)\qquad \left\{\begin{aligned} \frac{\nu}{R}&=\Phi(d_s+1)-\Phi(d_s)=\frac{\partial\Phi}{\partial d_s}+\frac{1}{2!}\frac{\partial^2\Phi}{\partial d_s^2}\\ &\qquad+\frac{1}{3!}\frac{\partial^3\Phi}{\partial d_s^3}+\ldots\\ &=u_s+\left[\sum_i d_i v_{si}+\frac{1}{2}v_{ss}\right]+\left[\frac{1}{2}\sum_{ik} d_i d_k w_{sik}\right.\\ &\qquad\left.+\frac{1}{2}\sum_i d_i w_{ssi}+\frac{1}{6}w_{sss}\right]+\ldots.\end{aligned}\right.$$

Ist der Anfangszustand speziell der neutrale Atomzustand ($d_1=d_2=\ldots=0$), so ergibt sich die Frequenz der Hauptabsorptionskante:

$$(6)\qquad \left(\frac{\nu}{R}\right)_0=u_s+\frac{1}{2}v_{ss}+\frac{1}{6}w_{sss}+\ldots.$$

Der Abstand der Kante (5) von der Hauptkante (6) ist:

$$(7)\qquad \left\{\begin{aligned} \frac{\Delta\nu}{R}&=\frac{\nu}{R}-\left(\frac{\nu}{R}\right)_0=\left[\sum_i d_i v_{si}\right]+\frac{1}{2}\left[\sum_{ik} d_i d_k w_{sik}\right.\\ &\qquad\left.+\sum_i d_i w_{ssi}\right]+\ldots.\end{aligned}\right.$$

Zweitens berechnen wir die Energie, die frei wird, wenn (wiederum (4) als Anfangszustand vorausgesetzt) ein Elektron aus der s^{ten} in die r^{te} Schale ($s>r$) übergeht:

$$d_r\to d_r-1,\qquad d_s\to d_s+1.$$

Die ausgestrahlte Frequenz ist:

$$
(8)\quad \begin{cases} \dfrac{\nu}{R} = \Phi(d_r, d_s) - \Phi(d_r - 1, d_s + 1) \\ \quad = -\left[\dfrac{\partial \Phi}{\partial d_s} - \dfrac{\partial \Phi}{\partial d_r}\right] \\ \quad -\dfrac{1}{2!}\left[\dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial d_s^2} - 2\dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial d_s \partial d_r} + \dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial d_r^2}\right] \\ \quad -\dfrac{1}{3!}\left[\dfrac{\partial^3 \Phi}{\partial d_s^3} - 3\dfrac{\partial^3 \Phi}{\partial d_s^2 \partial d_r} + 3\dfrac{\partial^3 \Phi}{\partial d_s \partial d_r^2} - \dfrac{\partial^3 \Phi}{\partial d_r^3}\right] - \dots \\ = x + \left[\sum_i d_i y_i - \dfrac{1}{2}(y_r - y_s)\right] + \left[\dfrac{1}{2}\sum_{ik} d_i d_k z_{ik}\right. \\ \quad \left. - \dfrac{1}{2}\sum_i d_i (z_{ri} - z_{si}) + \dfrac{1}{6}(z_{rr} - 2z_{rs} + z_{ss})\right] + \dots, \end{cases}
$$

wenn zur Abkürzung:

$$
(9)\quad \begin{cases} u_r - u_s = -\dfrac{\partial V}{\partial p_r} + \dfrac{\partial V}{\partial p_s} = x, \\ v_{ri} - v_{si} = +\dfrac{\partial^2 V}{\partial p_r \partial p_i} - \dfrac{\partial^2 V}{\partial p_s \partial p_i} = y_i, \\ w_{rik} - w_{sik} = -\dfrac{\partial^3 V}{\partial p_r \partial p_i \partial p_k} + \dfrac{\partial^3 V}{\partial p_s \partial p_i \partial p_k} = z_{ik} \end{cases}
$$

gesetzt wird. Ist speziell $d_r = 1$, $d_s = 0$, alle übrigen $d_i = 0$, so hat man es mit einer „Bogenlinie" zu tun. Ihre Frequenz ist:

$$
(10)\qquad \left(\frac{\nu}{R}\right)_0 = x + \frac{1}{2}(y_r + y_s) + \frac{1}{6}(z_{rr} + z_{rs} + z_{ss}) \dots .
$$

Der Abstand der „Funkenlinie" (8) von der zugehörigen Bogenlinie (10) ist:

$$
(11)\quad \begin{cases} \dfrac{\Delta\nu}{R} = \dfrac{\nu}{R} - \left(\dfrac{\nu}{R}\right)_0 = \left[\sum_i d_i y_i - y_r\right] + \dfrac{1}{2}\left[\sum_{ik} d_i d_k z_{ik}\right. \\ \quad \left. - \sum_i d_i (z_{ri} - z_{si}) - z_{rs}\right] + \dots . \end{cases}
$$

Voraussetzung für die Brauchbarkeit der ganzen Ansätze ist natürlich die Existenz einer Energiefunktion V. Das bedeutet hier im wesentlichen, daß die Atomenergie nur vom augenblicklichen Ionisations-(Besetzungs-)Zustand, nicht auch von der Vorgeschichte (der Reihenfolge der Einzelionisationen) abhängt.

Was ferner die Konvergenz der hier verwendeten Reihenentwicklungen anlangt, so ist folgendes zu bemerken: In der

Einleitung wurde darauf hingewiesen, daß die Funkenlinien und entsprechenden Absorptionskanten den zugehörigen Bogenlinien und Hauptkanten stets eng benachbart sind, d. h. daß die Abstände $\Delta\nu/R$ (7, 11) klein gegen die absoluten Frequenzen $(\nu/R)_0$ (6, 10) sind. Die Größen v_{ik}, w_{ikl} bzw. y_i, z_{ik} der obigen Formeln werden hiernach in praxi immer klein gegen die Größen u_i bzw. x sein. Daß auch die w_{ikl} und z_{ik} wieder klein gegen die v_{ik} bzw. y_i sind, wird sich bei den Anwendungen obiger Formeln ergeben; vom Einfluß höherer Glieder wird überhaupt nichts zu bemerken sein.

Wir sehen davon ab, die Unterteilung der einzelnen Schalen infolge der relativistischen und Abschirmungsfeinstruktur zu berücksichtigen, da eine quantitative Ausnutzung unserer Formeln doch nur bei den leichtesten Elementen möglich sein wird, wo jene Feinstruktur noch nicht in Betracht kommt. Im übrigen wird man in erster Näherung annehmen dürfen, daß die Korrektionsglieder, die der Energiefunktion V feinstrukturhalber beizufügen sind, im wesentlichen nur linear von den Besetzungszahlen p_i abhängen, so daß sie für die Größen v_{ik}, w_{ikl} und y_i, z_{ik} belanglos sind. Infolgedessen wird die von den Ionisationsverhältnissen herrührende Feinstruktur im wesentlichen nur von den *Schalen* abhängen, zwischen denen der Elektronenübergang stattfindet, nicht von den speziellen Anfangs- und Endniveaus. Sollte es z. B. einmal gelingen, an den Linien $L\beta = L_2 - M_3$ oder $L\varphi = L_3 - M_3$ eine Ionisierungsfeinstruktur nachzuweisen, so sollte diese im wesentlichen mit derjenigen der Linie $L\alpha = L_1 - M_1$ identisch sein. Diesen Sachverhalt kann man auch dadurch ausdrücken, daß man sagt: jede der Ionisierungskomponenten von $L\alpha$ habe im wesentlichen die gleiche relativistische Feinstruktur. Zusammenfassend können wir also sagen: ***relativistische und Ionisierungsfeinstruktur superponieren sich.***

§ 2. Die Linien der $K\alpha$-Gruppe.

Wir wenden unsere Formeln zunächst auf die Linien $K\alpha_3\,\alpha_4\,\alpha_5\,\alpha_6$ an, deren Ursprung bereits in der Einleitung erklärt wurde. Wir haben es dabei nur mit der K- und L-Schale zu tun und setzen demnach $d_i = 0$ für $i \geqq 3$.

Die bei dieser Einschränkung möglichen zweifach ionisierten Atomzustände sind K^2, KL und L^2, und diese gestatten untereinander zwei Kombinationen:

$$K\alpha_4 = K^2 - KL, \quad K\alpha_3 = KL - L^2$$

(vgl. die Einleitung). Die Kombination $K^2 - L^2$ ist auszuschließen, weil dabei gleichzeitig zwei Elektronenübergänge stattfinden müßten.

Die möglichen dreifach ionisierten Atomzustände sind K^2L, KL^2 und L^3 mit den Kombinationen:

$$K\alpha_6 = K^2L - KL^2, \quad K\alpha_5 = KL^2 - L^3.$$

Den Zustand K^3 müssen wir ausschließen, da die K-Schale normal zweifach besetzt ist und deshalb nicht mehr als zweifach ionisiert werden kann ($d_1 \leqq p_1 = 2$). Der Symmetrie der folgenden Rechnungen wegen setzen wir trotzdem den Fall, der Zustand K^3 sei realisierbar und dementsprechend auch eine Linie $K\alpha_x = K^3 - K^2L$ im Spektrum vorhanden[1]; in Wirklichkeit beweist die Nichtexistenz einer solchen Linie die normal zweifache Besetzung der K-Schale.

Als Kombinationen vierfach ionisierter Atomzustände hätte man weitere $K\alpha$-Linien zu erwarten, die noch härter und schwächer als α_5 α_6 sein würden; solche sind bisher nicht beobachtet.

Tabelle 1.

	α_1	α_2	α_4	α_3	α_6	$[\alpha_x]$
d_1	1	1	2	1	2	3
d_2	0	1	0	2	1	0

Um die Formel (8) auf die genannten α-Linien anwenden zu können, geben wir in Tab. 1 eine Übersicht über die Ionisierungszahlen d_1 und d_2 für die *Anfangszustände* der verschiedenen Linien (im Endzustand ist jeweils d_1 um 1 kleiner, d_2 um 1 größer); Anfangs- und Endniveau sind in allen Fällen L und K ($r = 1$, $s = 2$). Einsetzung der Zahlwerte d_1, d_2, r, s in Gl. (8) ergibt:

1) Wir setzen im folgenden alle auf K^3 und $K\alpha_x$ bezüglichen Formeln usw. in eckige Klammern.

$$(12)\quad \begin{cases} K - L = \alpha_1 = x + \frac{1}{2}y_1 + \frac{1}{2}y_2 + \frac{1}{6}z_{11} + \frac{1}{6}z_{12} + \frac{1}{6}z_{22} + \dots \\ KL - L^2 = \alpha_3 = x + \frac{1}{2}y_1 + \frac{3}{2}y_2 + \frac{1}{6}z_{11} + \frac{2}{3}z_{12} + \frac{7}{6}z_{22} + \dots \\ K^2 - KL = \alpha_4 = x + \frac{3}{2}y_1 + \frac{1}{2}y_2 + \frac{7}{6}z_{11} + \frac{2}{3}z_{12} + \frac{1}{6}z_{22} + \dots \\ KL^2 - L^3 = \alpha_5 = x + \frac{1}{2}y_1 + \frac{5}{2}y_2 + \frac{1}{6}z_{11} + \frac{7}{6}z_{12} + \frac{19}{6}z_{22} + \dots \\ K^2L - KL^2 = \alpha_6 = x + \frac{3}{2}y_1 + \frac{3}{2}y_2 + \frac{7}{6}z_{11} + \frac{13}{6}z_{12} + \frac{7}{6}z_{22} + \dots \\ \left[K^3 - K^2L = \alpha_x = x + \frac{5}{2}y_1 + \frac{1}{2}y_2 + \frac{19}{6}z_{11} + \frac{7}{6}z_{12} + \frac{1}{6}z_{22} + \dots\right]. \end{cases}$$

Die Auflösung dieser sechs linearen Gleichungen nach den 6 Unbekannten x, y_i, z_{ik} liefert bei Vernachlässigung höherer Glieder:

$$(13)\quad \begin{cases} [z_{11} = (\alpha_x - \alpha_4) - (\alpha_4 - \alpha_1)] \\ z_{12} = (\alpha_6 - \alpha_4) - (\alpha_3 - \alpha_1) \\ z_{22} = (\alpha_5 - \alpha_3) - (\alpha_3 - \alpha_1) \\ [y_1 = (\alpha_4 - \alpha_1) - z_{11} - \tfrac{1}{2}z_{12}] \\ y_2 = (\alpha_3 - \alpha_1) - z_{22} - \tfrac{1}{2}z_{12} \\ [x = \alpha_1 - \tfrac{1}{2}(y_1 + y_2) - \tfrac{1}{6}(z_{11} + z_{12} + z_{22})]. \end{cases}$$

Da die Linie α_x in Wirklichkeit nicht auftritt, lassen sich die Größen z_{11}, y_1 und x leider nicht genau zahlenmäßig angeben. z_{12}, z_{22} und y_2 werten wir in Tab. 2 aus, indem wir die Hjalmarschen Präzisionsmessungen der Linien α_1 bis α_6 für die Elemente 11 Na bis 16 S[1]) zugrunde legen.

Tabelle 2.

Z (Element)	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S
$z_{12} = \alpha_6 - \alpha_4 - \alpha_3 + \alpha_1$	—	0,08	0,13	0,10	—	—
$z_{22} = \alpha_5 - 2\alpha_3 + \alpha_1$	—	0,02	0,06	0,06	—	—
$y_2 = \alpha_3 - \alpha_1 - 0{,}10$	0,43	0,54	0,63	0,74	0,86	0,90

Die Größen z_{ik} ergeben sich als sehr klein; wir sehen sie als von Z unabhängig an und entnehmen ihre Zahlwerte als Mittelwerte aus der Tabelle:

$$(14)\qquad z_{12} = 0{,}10 \qquad z_{22} = 0{,}05.$$

1) E. Hjalmar, Zeitschr. f. Phys. 1. S. 439. 1920; 7. S. 341. 1921.

Für y_2 ergeben sich dann nach (13) die in der Tabelle angegebenen Werte.

Während die ν/R-Werte der Linien α_i selbst von der Größenordnung 100 sind, sind nach Tab. 2 die y_i von der Größenordnung 1 und die z_{ik} von der Größenordnung 0,1. Unsere Reihen (12) konvergieren also sehr stark; die nächsten Glieder werden zweifellos bereits von der Größenordnung der wahrscheinlichen Meßfehler sein. Vernachlässigt man in (12) auch die Größen z_{ik}, so kommt man durch Elimination der 3 Unbekannten x, y_1, y_2 aus den 5 Gleichungen (12) auf die zwei in der Einleitung angegebenen Kombinationsrelationen (1) zwischen den 5 Linien α_i. Man erhält dieselben auch einfach durch Nullsetzen von z_{12} und z_{22} in (13). z_{11} gleich Null gesetzt liefert in gleicher Näherung die Lage der hypothetischen Linie α_x (vgl. Fig. 1).

Die starke Konvergenz der Reihen (12) ist gewiß kein Zufall und bürgt allein schon für die Richtigkeit unserer Deutung der Linien $K\alpha_3$ bis α_8. Wir werden aber im nächsten Paragraphen noch weitere Beweisstücke beibringen. Bisher ist nämlich über die Beschaffenheit der Energiefunktion $V(p_1, p_2, \ldots)$ noch nicht die geringste quantitative Annahme gemacht worden. Wir werden dieselben nunmehr in Anlehnung an die bekannten modellmäßigen Vorstellungen spezialisieren und dadurch zum Verständnis der *Größenordnung der Linienabstände und ihrer Abhängigkeit von der Ordnungszahl gelangen.*

§ 3 Ergänzungen und anschließende Verfeinerungen.

In der Physikal. Zeitschr. 19. S. 297. 1918 hat Sommerfeld den Versuch einer angenäherten Bestimmung von V auf Grund einer Entwicklung nach Kugelfunktionen gemacht. Wir beschränken uns hier jeweils auf das erste Glied dieser Entwicklungen und reduzieren damit die Sommerfeldsche Funktion auf ihren unmittelbar einleuchtenden, schon bei Debye, Vegard usw. vorkommenden Hauptbestandteil:

$$V = -\sum_k p_k \frac{(Z - \sum_{i=1}^{k-1} p_i - s_k)^2}{k^2}. \tag{15}$$

Die s_k sind Abschirmungskonstanten, die sich ursprünglich auf die Kreisringvorstellung bezogen, hier aber nicht näher

definiert zu werden brauchen. Trotz ihres gewiß sehr summarischen Charakters ist die Formel (15) für qualitative Zwecke durchaus brauchbar. Z. B. erhält man aus ihr durch Differentiation nach p_s in guter Näherung eine formelmäßige Darstellung der Absorptionskantenfrequenz der s-ten Schale (natürlich abgesehen von relativistischen Korrektionsgliedern; vgl. Gl. (6) und (3)); bemerkenswert ist dabei, daß der Beitrag der äußeren Schalen ($k > s$) zur Ionisierungsarbeit[1]) sich bei diesem Verfahren automatisch richtig einstellt.

Hier kommt es uns namentlich darauf an, die Größen y_2 und z_{12} (9) durch Formel (15) zu berechnen und *größenordnungsmäßig* mit den Werten zu vergleichen, die wir in Tab. 2 auf Grund unserer Theorie aus dem empirischen Material gewonnen haben. Aus (9) und (15) ergibt sich:

$$(16)\quad y_2 = \frac{1}{2}\left[(Z - p_1 - s_2)\left(1 - \frac{\partial^2(p_2 s_2)}{\partial p_2^2}\right) - p_2 \frac{\partial s_2}{\partial p_2}\left(1 - \frac{\partial s_2}{\partial p_2}\right)\right].$$

y_2 geht also nach (15) linear mit Z. Dieser lineare Gang ist in Tab. 2 ohne weiteres wiederzuerkennen; die dort eingetragenen y_2-Werte werden durch die Formel

$$(17)\quad y_2 = 0{,}10 \cdot Z - 0{,}67$$

innerhalb der Fehlergrenze genau dargestellt. z_{12} erhält man andererseits nach (9) einfach durch partielle Differentiation von $(-y_2)$ nach p_1; da aber Z und p_1 in (16) nur in der Zusammensetzung $(Z - p_1)$ vorkommen, ergibt sich:

$$z_{12} = -\frac{\partial y_2}{\partial p_1} = +\frac{\partial y_2}{\partial Z},$$

oder nach (17): $z_{12} = 0{,}10$. Dies ist aber gerade derselbe Wert (14), den wir als Mittelwert aus Tab. 2 entnommen hatten. Durch Koeffizientenvergleichung in (16) und (17) erhält man gleichzeitig:

$$\frac{\partial^2(p_2 s_2)}{\partial p_2^2} = 2\frac{\partial s_2}{\partial p_2} + p_2 \frac{\partial^2 s_2}{\partial p_2^2} = 0{,}8.$$

Zum Vergleich sei bemerkt, daß im Falle kreisringförmiger Ausbildung der L-Schale $\partial s_2/\partial p_2$ etwa den Wert 0,5 haben würde. Wir treffen also mit unserem Zahlenwert 0,8 in der Tat die richtige Größenordnung.

1) Vgl. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 3. Aufl., 8. Kap. § 5, S. 614, oder auch Zeitschr. f. Phys. 5. S. 5. 1921.

Um die Diskussion der $K\alpha$-Gruppe zu beenden, haben wir noch die Deutung der schwachen Linie $K\alpha_1'$ hinzuzufügen, die von Hjalmar entdeckt wurde und etwa in der Mitte zwischen α_1 und α_4 liegt (vgl. Fig. 1). Da wir α_4 als Übergang $KK \to LK$ und α_3 als Übergang $KL \to LL$ gedeutet haben, liegt es nahe, die nächst weichere Linie α_1' als Übergang $KM \to LM$ zu deuten. Das heißt: alle drei Linien α_1', α_3, α_4 sollen demselben Elektronenübergang $L \to K$ entsprechen; nur soll bei α_1' die M-Schale, bei α_3 die L-Schale, bei α_4 die K-Schale je einfach ionisiert sein. Durch quantitative Überlegungen läßt sich diese Vermutung allerdings nicht stützen. Aus (11) folgt:

$$\alpha_1' - \alpha_1 = y_3 + \tfrac{1}{2}(z_{13} + z_{23} + z_{33}). \tag{18}$$

Die hier maßgebenden Größen y_3, z_{13} sind aber empirisch nicht erhältlich, und auch Formel (15), die man als Ersatz heranziehen könnte, läßt uns hier im Stich, da nach ihr:

$$y_3 = v_{13} - v_{23} = 0, \quad z_{13} + z_{23} = w_{113} - w_{223} = 0,$$
$$z_{33} = w_{133} - w_{233} = 0$$

werden würde. Die gesamte Differenz (18) verdankt also ihre Existenz gerade denjenigen Gliedern des Energieausdrucks V, die in (15) vernachlässigt sind. Daß diese sich hier, wo außer der K- und L-Schale auch die M-Schale in Betracht kommt, stärker geltend machen als in (16), ist modellmäßig ganz verständlich.

In Anbetracht dessen, was am Schlusse des § 1 über die Superposition von relativistischer und Ionisierungsfeinstruktur gesagt wurde, hat man zu erwarten, daß der weiche Begleiter $K\alpha'$ (α_2) von α (α_1) die gleiche Ionisierungsfeinstruktur wie α besitzt, oder mit anderen Worten, daß alle Ionisierungssatelliten von α, das sind α_1', α_3, α_4, α_5, α_6, schwächere weiche Begleiter im Abstand der L-Dublettdifferenz besitzen In Wirklichkeit ist der Sachverhalt der folgende: Bei den Elementen 11 Na bis 16 S sind α_3 und α_4 als zwei getrennte Einfachlinien bekannt; aber in diesem Bereich ist die relativistische Feinstruktur noch zu eng, um bemerkbar zu werden, da auch $K(\alpha\alpha')$ unterhalb 16 S nicht getrennt sind. Nun nimmt der relative Wellenlängenabstand $\Delta\lambda/\lambda$ für das

Linienpaar $(\alpha\alpha')$ mit Z^3 zu, für $(\alpha_3\alpha_4)$ aber mit Z^{-1} ab. Von 17 Cl ab sind $(\alpha\alpha')$ zwar getrennt, aber gerade von hier ab konnten $(\alpha_3\alpha_4)$ nur noch als einzige breite Linie beobachtet werden, sodaß von einer Auflösung in zweimal zwei Dublettkomponenten keine Rede sein kann. Bei den übrigen Linien liegen die Verhältnisse noch ungünstiger. Unsere Behauptung von der Superposition der verschiedenen Feinstrukturen wird also jedenfalls durch die Erfahrung nicht widerlegt.

In § 1 wurde bemerkt, daß es sich nicht um eine mathematisch exakte, sondern nur um eine qualitative Superposition handeln könne. Am Beispiel der Linie α_4 läßt sich nun theoretisch leicht einsehen, welchen Genauigkeitsgrad man dabei erwarten darf. Die L-Dublettdifferenz ist bekanntlich in erster Näherung = const. $Z_{\text{eff.}}^4$. Der Übergang α_4 unterscheidet sich aber von dem Übergang α_1 dadurch, daß bei jenem die effektive Kernladung $Z_{\text{eff.}}$ in der L-Schale um 1 größer ist als bei diesem. Die relativistische Feinstruktur der Linie α_4 beim Element Z ist also gleich derjenigen der Linie α_1 beim nächst höheren Elemente $Z+1$.[1]) Beim *gleichen* Element ist der relative Unterschied der beiden Dublettabstände etwa $4/Z_{\text{eff.}}$; da aber die relativistische Feinstruktur für die Elemente $Z < 20$ kaum in Betracht kommt, so ist dieser Unterschied für das Linienbild qualitativ bedeutungslos.

§ 4. Niveauschema für die K- und L-Schale.

Wir haben die Theorie der $K\alpha$-Linien vorangehen lassen, um zunächst die Leistungsfähigkeit unserer Ansätze im besten Lichte zu zeigen. Prinzipiell wäre es vorzuziehen gewesen, die Untersuchung der Energiestufen des Atoms der Besprechung ihrer Kombinationen voranzustellen.

Wie in § 1 (a, b, c) so schicken wir auch hier eine allgemeine Erörterung voraus. Die bekannten für die Röntgenspektren konstruierten Niveauschemata sind ursprünglich in enger Anlehnung an das Energiestufenbild des Wasserstoffatoms entstanden. Bei diesem ist die Energiebilanz des Atoms in der Tat identisch mit der des springenden Elektrons; bei zwei-

1) Die Analogie zum Verschiebungssatz der optischen Spektren (W. Kossel und A. Sommerfeld, Verh. d. D. Phys. Ges. 21. S. 240. 1919) ist unvollständig.

quantiger Elektronenbahn ist die Energie größer als bei einquantiger.

Gerade umgekehrt bei den Röntgenspektren. Hier sind Anfangs- und Endniveau nicht durch ein vorhandenes, sondern durch ein *fehlendes* Elektron ausgezeichnet. Dementsprechend ist die Atomenergie im K-Zustand größer als im L-Zustand, und es wäre deshalb sachgemäß, im Röntgenschema die K-Stufe nach oben und die „Atomoberfläche" nach unten zu verlegen. Die die Kombinationen andeutenden Pfeile aber müßten nach unten gerichtet bleiben; in der Tat fällt ja das Atom aus dem höheren in den tieferen Energiezustand herunter (z. B. $K\alpha = K \to L$).

Es ist aber nicht zu leugnen, daß das Niveauschema der bekannten Art, in dem die Oberfläche zu oberst und die K-Stufe zu unterst liegt, auch seine charakteristischen Vorzüge hat, namentlich die anschauliche Beziehung auf das springende Elektron und damit die Analogie zu den Energiestufenbildern der optischen Spektren. Ferner genügt es allen quantitativen Anforderungen, wenn nur die Abstände der einzelnen Niveaus von der Atomoberfläche gleich den Frequenzen der betreffenden Absorptionskanten gewählt werden; die Niveauhöhen stellen dann *negative Atomenergien* dar. In diesem Sinne läßt es sich auch auf mehrfach ionisierte Atomzustände erweitern: die Energiestufen (4) des Atoms werden einfach von der „Oberfläche" (Nullniveau) *nach unten* abgetragen. Wir geben in Fig. 2 ein solches Niveauschema für die K- und L-Schale. Auf die einseitig nach unten gerichteten Pfeilspitzen müssen wir allerdings verzichten, da nun nicht mehr jedes „Niveau" der Figur (z. B. KL) eindeutig zu einer bestimmten „Schale" gehört und daher eine anschauliche Darstellung des Elektronenüberganges auf diese Weise nicht mehr möglich ist. Von Rechts wegen müßten die Pfeile sogar von unten nach oben gerichtet werden. Würde die Figur dann außerdem noch auf den Kopf gestellt, so hätte man das oben beschriebene ideale Niveauschema in seiner Verallgemeinerung auf höhere Ionisationszustände.

Wegen der Kleinheit der v_{ik} gegen die u_i (vgl. § 1) ist es in Fig. 2 nicht möglich, die Härteunterschiede der einzelnen Komponenten der Ionisierungsfeinstruktur einigermaßen maß-

stabsgerecht zum Ausdruck zu bringen. Wir geben deswegen im folgenden eine zweite Verallgemeinerung des einfachen Niveauschemas, die zwar weniger systematisch ist, indem hier die einzelnen Ionisierungsarbeiten, nicht die Gesamtenergiestufen dargestellt werden, dafür aber anschaulicher und für quantitative Zwecke brauchbarer ist.

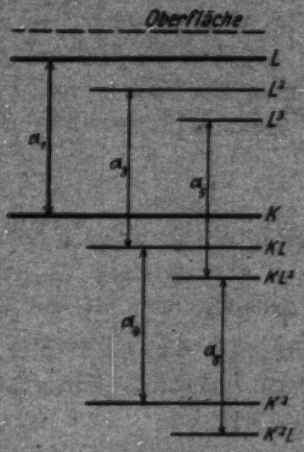


Fig. 2.

Zu dem Ende stellen wir die verschiedenen Ionisierungszustände des Atoms, soweit sie die K- und L-Schale betreffen, in Fig. 3 nochmals zusammen und deuten daselbst durch Pfeile an, wie sie durch Einzelionisationen und spontane Elektronensprünge in einander übergeführt werden können. Die horizontalen Pfeile bedeuten die spontanen Emissionsvorgänge; wie wir wissen, weichen die entsprechenden Linienfrequenzen nur wenig von $K\alpha$ ab. Die nach links unten gerichteten Pfeile bedeuten die Entfernung eines K-Elektrons, die nach rechts unten gerichteten die Entfernung eines L-Elektrons aus dem Atom; bei sämtlichen Ionisationsprozessen der ersteren Art ist die Anregungsgrenze nur wenig von K, bei sämtlichen der zweiten Art nur wenig von L verschieden.

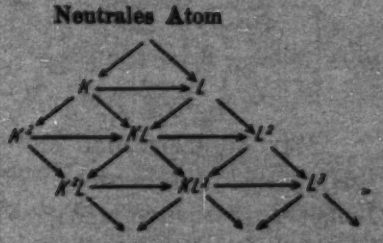


Fig. 3.

Die für uns wichtigste Eigenschaft des Schemas Fig. 3 ist nun die, daß in ihm jeweils drei verschiedenartige Pfeile, nämlich ein horizontaler, ein nach links unten und ein nach rechts unten gerichteter Pfeil, miteinander ein Dreieck bilden. Das sagt aus, daß jede spontan emittierte Frequenz als Differenz zweier Anregungs- oder Absorptionsgrenzen dargestellt werden kann, einer von der Größenordnung K und einer von der Größenordnung L. Zwischen den Ionisierungssatelliten

der $K\alpha$-Linie, denen der K-Grenze und denen der L-Grenze bestehen also ebenso einfache Kombinationsbeziehungen wie zwischen der Haupt-$K\alpha$-Linie und den Hauptgrenzen selbst. Dieser Umstand gerade ermöglicht uns die Konstruktion des in Aussicht gestellten zweiten Niveauschemas.

Wir wenden zunächst die Formeln des § 1 zur Berechnung der zu den verschiedenen Ionisationsprozessen gehörenden Grenzfrequenzen an. Nach Gl. (7) ist:

$$\frac{\nu}{R} = \left(\frac{\nu}{R}\right)_0 + \sum_i d_i v_{si} + \cdots$$

Für die in obigem Schema nach links unten zeigenden Pfeile ist aber $(\nu/R)_0 = K$, und man hat also folgende Ionisierungsarbeiten oder Grenzfrequenzen:

$$(19)\quad \begin{cases} K^2 - K = K + v_{11} + \ldots, \quad KL - L = K + v_{12} + \ldots, \\ [K^3 - K^2 = K + 2v_{11} + \ldots], \quad K^2L - KL = K + v_{11} + v_{12} + \ldots, \\ KL^2 - L^2 = K + 2v_{12} + \ldots \end{cases}$$

Für die nach rechts unten zeigenden Pfeile andererseits ist $\nu/R)_0 = L$; die entsprechenden Grenzfrequenzen sind:

$$(20)\quad \begin{cases} KL - K = L + v_{12} + \ldots, \quad L^2 - L = L + v_{22} + \ldots, \\ K^2L - K^2 = L + 2v_{12} + \ldots, \quad KL^2 - KL = L + v_{12} + v_{22} + \ldots, \\ L^3 - L^2 = L + 2v_{22} + \ldots \end{cases}$$

Wir ergänzen nun das gewöhnliche Niveauschema der Röntgenspektren in der Weise, daß wir außer den normalen Ionisierungsarbeiten $(\nu/R)_0 = K$, L usw. auch die sämtlichen höheren Ionisierungsarbeiten (19), (20) usw. von der Atomoberfläche nach unten abtragen und als uneigentliche Niveaus durch horizontale Geraden andeuten. Bei Beschränkung auf die K- und L-Schale resultiert dann Fig. 4; in ihr ist $v_{11} > v_{12} > v_{22} > 0$ gewählt, was im großen und ganzen der Wirklichkeit entsprechen dürfte. Wir erhalten auf diese Weise ein ideales Bild der bei leichten Elementen zu erwartenden Feinstruktur der K- und L-Grenze. Im nächsten Paragraphen werden wir es mit der Erfahrung vergleichen.

Nach dem oben Gesagten lassen sich nun die Linien $K\alpha_1$ bis α_6 in Fig. 4 ebensogut wie in Fig. 2 als Pfeile zwischen den einzelnen Niveaus darstellen. Wir bedienen uns hier derjenigen Kombinationsrelationen, die man aus dem Schema

Fig. 3 erhält, wenn man zu dem horizontalen Pfeil, der die betreffende Emissionslinie darstellt, das nach *oben* weisende Pfeildreieck auszeichnet; so erhält man z. B.:

$$K\alpha_3 = KL - L^2$$
$$= (KL - L) - (L^2 - L).$$

Für die α_1-Linie ergibt sich dann die gewohnte Darstellung:

$$K\alpha_1 = K - L.$$

Die Pfeilspitzen in Fig. 4 deuten die Richtung des Elektronenübergangs an.

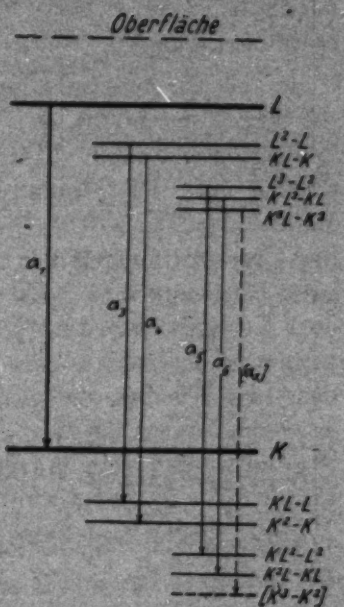


Fig. 4.

§ 5. Die Feinstruktur der *K*-Absorptionskante.

H. Fricke[1]) hat festgestellt, daß bei den von ihm untersuchten Elementen 15 P bis 24 Cr die Haupt-*K*-Kante auf der härteren Seite von einer oder mehreren schwächeren Absorptionsdiskontinuitäten begleitet ist. Wir geben in Tab. 3 die Abstände der von ihm beobachteten Diskontinuitäten („*M*, *N*") von der Hauptkante („K_m, m") in ν/R-Einheiten[2]); wir ordnen sie dabei in den Horizontalreihen I und II so zusammen, wie sie uns, nach ihrem allgemeinen Gang mit der Ordnungszahl zu urteilen, zueinander zu gehören scheinen.

Tabelle 3.

	15 P	16 S	17 Cl	18 A	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V[3])	24 Cr
I	0,38	0,45	0,63							(2,4)
II		0,92			2,1	2,3	2,7		3,4	3,8

1) H. Fricke, Phys. Revue 16. S. 202. 1920.

2) Die Zahlen beziehen sich auf die Schwärzungsmaxima, d. h. Absorptionsminima.

3) Bei V zeigt Fricke noch eine härtere Diskontinuität bei $\Delta\nu/R = 4{,}9$ an.

Der Abstand der Diskontinuität II von der Hauptkante läßt sich sehr gut durch die Formel:

$$\Delta\nu/R = 0{,}36 \cdot Z - 4{,}8_4 \tag{21}$$

darstellen. Fig. 4 bietet zwei Möglichkeiten, diese Diskontinuität zu erklären.

Einerseits kann man annehmen, daß sie dem Niveau $KL-L$ der Fig. 4 entspricht, d. i. der K-Anregungsarbeit bei einfach ionisierter L-Schale. Dann ist, unter Vernachlässigung der Größen w_{ikl}, der Abstand (21) nach (19) mit ν_{12} zu identifizieren. Die Formel (15) andererseits liefert $\nu_{12} = 0{,}5 \cdot Z - \text{const.}$; die Übereinstimmung mit (21) ist also nicht genau, aber doch ganz befriedigend. — Es erhebt sich jedoch die Frage nach dem Verbleib der Absorptionskante $K^2 - K$. Ihre Intensität kann nur um weniges geringer sein als die der Kante $KL - L$; denn sonst müßte, wie man sich leicht überlegt, die Linie $K\alpha_4$ erheblich schwächer sein als $K\alpha_3$, was nach den Angaben von Siegbahn und Hjalmar nicht der Fall zu sein scheint. Die Kante $K^2 - K$ müßte nun auf der härteren Seite der Kante $KL - L$ liegen und zwar im Abstand:

$$\begin{cases} (K^2 - K) - (KL - L) = (K^2 - KL) - (K - L) \\ \qquad\qquad = K\alpha_4 - K\alpha_1 \cong 0{,}12 \cdot Z - 0{,}68. \end{cases} \tag{22}$$

In Frickes Photometerkurven sind nun allerdings bei einzelnen Elementen auch jenseits der Kante II noch leichte Diskontinuitäten zu finden[1]); aber es hat kaum den Anschein, daß sich diese systematisch zu einer Kante im Abstand (22) von der Kante II zusammensetzen ließen.

Andererseits kann man annehmen, daß die Diskontinuität II der Tab. 3 gerade die Absorptionskante $K^2 - K$ darstellt. Die Kante $KL - L$ ist dann im Abstand (22) auf ihrer weicheren Seite zu suchen. Nach (21) wäre:

$$(K^2 - K) - K = \nu_{11} = 0{,}36 \cdot Z - 4{,}8_4;$$

durch Subtraktion von (22) folgt:

$$(KL - L) - K = \nu_{12} = 0{,}24 \cdot Z - 4{,}1_6. \tag{23}$$

1) Vgl. Anm. 3 S. 455.

In diesem Falle ist zwar die Übereinstimmung mit Formel (15) weniger gut. Doch bleibt v_{12} nach (23) berechnet für die Elemente 14 bis 21 absolut genommen < 1, und es wäre daher ganz verständlich, daß sich die Kante $KL - L$ durch die Nachbarschaft der Hauptkante K der Beobachtung entzogen hätte. Die von Fricke bei 24 Cr mit $\Delta\nu/R = 2{,}4$ beobachtete Diskontinuität (in Tab. 3 in Reihe I verzeichnet) könnte dann wohl als Kante $KL - L$ gedeutet werden.

Die bei P, S und Cl beobachtete Diskontinuität I (Tab. 3) sprechen wir als Kante $KM - M = K + v_{13}$ an (K-Anregungsarbeit bei ionisierter M-Schale). Sie könnte sich etwa durch die Formel:

$$\Delta\nu/R = v_{13} = 0{,}1 \cdot Z - 1{,}1 \tag{24}$$

darstellen lassen, während nach (18):

$$v_{13} - v_{23} = y_3 = \alpha_1' - \alpha_1 \cong 0{,}07 \cdot Z - 0{,}46 \tag{25}$$

ist. Daß diese Kante oberhalb Cl nicht mehr beobachtet wurde, erklärt sich daraus, daß ihr relativer Wellenlängenabstand $\Delta\lambda/\lambda$ von der Hauptkante mit Z^{-1} geht. Da nämlich die Hauptkante infolge der Diffusion in der photographischen Schicht nach der härteren Seite zu verbreitert erscheint, wird sie die Kante I, die sich ihr bei fortschreitendem Z annähert, bei schwereren Elementen überdecken.

Bei den Elementen 22 Ti, 23 V, 24 Cr zeigen die Frickeschen Aufnahmen außerdem noch eine Diskontinuität (K') auf der *weicheren* Seite der Hauptkante. Sommerfeld brachte diese in Zusammenhang mit dem bei den gleichen Elementen (22 Ti bis 28 Ni) auftretenden weichen $K\beta$-Begleiter β', indem er darauf hinwies, daß der Linienabstand hier und der Kantenabstand dort einander annähernd gleich seien. Nach Siegbahn und Hjalmar ist nämlich $\Delta\nu/R = \beta - \beta'$

bei V = 0,99, bei Cr = 1,03;

und nach Fricke ist $K - K'$

bei V = 0,94, bei Cr = 0,85.

Da wir es bisher immer nur mit *harten* Begleitern zu tun hatten und diese immer durch *positive* Ionisierung des Atoms

erklären konnten, liegt es nahe, in gegenwärtigem Falle eine *negative* Ionisierung der M-Schale anzunehmen; begünstigt wird diese Annahme durch die chemische Sonderstellung der betreffenden Elemente. Nach Bohr soll gerade in der Nachbarschaft der Triade 26 Fe, 27 Co, 28 Ni die Umlagerung der M-Schale aus einer Achter- in eine Achtzehnerschale stattfinden; man kann also leicht annehmen, daß die M-Schale hier außer in der normalen noch in einer selteneren Modifikation auftreten könne, in welcher sie höher besetzt ist. Sehen wir von den Valenzelektronen ab, d. h. betrachten wir lediglich das chemische Ion, so haben wir den selteneren Atomzustand gegenüber dem normalen, wenn die betreffenden Besetzungszahlen der M-Schale sich um n unterscheiden, als M^{-n} zu bezeichnen. Die Hauptkante K und die Hauptlinie $K\beta$ werden der normalen, die Begleiter K' und $K\beta'$ der selteneren M-Schalenmodifikation zugehören:

$$K = K \qquad K\beta = K - M$$
$$K' = KM^{-n} - M^{-n} \qquad K\beta' = KM^{-n} - M^{-n+1}.$$

Hieraus folgt:

$$(26) \quad \begin{cases} K - K' = n \cdot \nu_{13} & K\beta - K\beta' = n(\nu_{13} - \nu_{33}) \\ (K - K') - (K\beta - K\beta') = n \cdot \nu_{33}. \end{cases}$$

Die Gleichheit von $K - K'$ und $K\beta - K\beta'$ ist hiernach nur eine angenäherte. Benutzt man Gl. (24) zur Extrapolation von ν_{13}, so erhält man aus der ersten Gl. (26) für die Ionisierungszahl n bei V und Cr bzw. die Werte 0,8 und 0,7. Wegen der geringen Zuverlässigkeit der Gl. (24) — ihre einzigen Unterlagen sind ja die drei Frickeschen Messungen der Diakontinuität I (Tab. 3) — scheint es allerdings gewagt, hieraus auf $n = 1$ zu schließen; doch ist sehr beachtenswert, daß der chemische Charakter der Elemente 22 Ti bis 28 Ni (Zwei- und Dreiwertigkeit, letztere im allgemeinen bevorzugt) in dieselbe Richtung weist.[1])

1) Nach H. Grimm (Zeitschr. f. phys. Chemie 98. S. 353. (1921) S. 362 u. Fig. 2, S. 380) ist die Besetzungszahl der M-Schale der Elemente 22 bis 28 im Falle des dreiwertigen Ions $Z - 13$, im Falle des zweiwertigen Ions $Z - 12$.

Unsere Erklärung der Frickeschen Kantenfeinstruktur ist damit beendet. Eindeutigkeit konnte bei dem gegenwärtigen Stande der empirischen Kenntnisse nicht erzielt werden. Vor der Kosselschen Theorie hat die unsrige jedenfalls den Vorzug, daß sie nicht nur die Größenordnung der Effekte, sondern auch die Art ihrer Abhängigkeit von der Ordnungszahl erklärt.

§ 6. Die übrigen Funkenlinien.

Außer bei den Elementen 22 Ti bis 28 Ni sind bei 12 Mg bis 16 S weiche $K\beta$-Begleiter bekannt; sie wurden von Hjalmar entdeckt und mit β_3 und β' bezeichnet. Ob eine von diesen Linien mit der bei Ti bis Ni auftretenden β'-Linie identifiziert werden kann, ist unsicher. Ihrem Ursprunge nach sind sie vermutlich mit dieser verwandt.

Bei 17 Cl, 19 K und 20 Ca ist ein *harter* $K\beta$-Satellit (β'') vorhanden, der wahrscheinlich eine normale Funkenlinie darstellt[1]) und etwa der Kombination $KL - LM$ entspricht. Wir stützen diese Vermutung durch folgende für 17 Cl durchgeführte Rechnung: Nach Tab. 3 ist $\nu_{13} = 0{,}63$. Nach (25) ist $\nu_{23} = \nu_{13} - 0{,}73 = -0{,}10$. Nach Hjalmar ist schließlich $\beta'' - \beta = 0{,}17$; folglich:

$$(KL - LM) - (K - M) = \nu_{12} - \nu_{23} = 0{,}17$$

und $\nu_{12} = \nu_{23} + 0{,}17 = 0{,}07$. Andererseits berechnet sich ν_{12} nach Gl. (23) zu $-0{,}08$; die Übereinstimmung ist befriedigend.

Daß die Verhältnisse in der $K\beta$-Gruppe durchaus nicht eindeutig und so viel weniger durchsichtig als in der $K\alpha$-Gruppe sind, liegt offenbar daran, daß die M-Schale erst bei 29 Cu ihre stabile Endkonfiguration (die Achtzehnerschale) erreicht, während dies bei der L-Schale schon bei 10 Ne der Fall ist. In der L-Serie, die bloß oberhalb 29 Cu systematisch gemessen ist, verhält sich die M-Schale denn auch ebenso regulär wie die L-Schale in der K-Serie: sie liefert nur *harte* Ionisationssatelliten. Von diesen ist allerdings zurzeit bloß einer bekannt, der harte $L\alpha$-Begleiter ($L\alpha_3$) von Siegbahn und Friman. Dieser ist dem Satellitenpaar $K\alpha_3\alpha_4$ der K-Serie vollkommen

1) Bei den betreffenden Ionen ist die M-Schale vermutlich als stabile Achterschale ausgebildet! Vgl. H. Grimm, a. a. O.

analog und wird sich wie diese bei leichteren Elementen in ein enges Dublett aufspalten lassen, dessen Komponenten den Kombinationen:

$$L\alpha_2 = LM - M^2, \qquad L\alpha_4 = L^2 - LM \text{ [1]}$$

entsprechen. Ist der von Dauvillier bei Os, Ir, Pt gefundene harte $L\alpha$-Satellit (vgl. die Einleitung) wirklich mit $L\alpha_2$ identisch, wie wir vermuten, so bleibt der Gang der Frequenzdifferenz $L\alpha_2 - L\alpha_1$ mit der Ordnungszahl bis zu den schweren Elementen durchaus linear. Versuche, unsere Deutung durch Kombinationsrelationen mit den K-Linien zu prüfen, scheitern leider an der Unmöglichkeit, die Größen $v_{2,1}$ nach der einen oder anderen Richtung über Cu hinweg sicher zu extrapolieren.

Was schließlich den Dauvillier-Costerschen harten $L\gamma$-Begleiter (vgl. die Einleitung) betrifft, so ist sehr bemerkenswert, daß es Dauvillier[2]) bei 79 Au gelungen ist, ihn in ein enges Dublett aufzuspalten. Gemäß der Analogie zu den Linien $L\alpha_2\,\alpha_4$, $K\alpha_2\,\alpha_4$ können wir annehmen, daß die beiden Komponenten dieses Dubletts den Kombinationen $LM - MN$, $LN - N^2$ entsprechen.

Damit ist gezeigt, daß *sämtliche Röntgenlinien, von deren Existenz man heute sichere Kenntnis hat* (vgl. die Einleitung), *von unserem Standpunkt aus gedeutet werden können*, sei es im Rahmen des gewöhnlichen Niveauschemas, sei es als Funkenlinien. Es läßt sich auch leicht voraussehen, an welchen Stellen des Röntgenspektrums man in Zukunft weitere Linien finden wird. Zunächst ist zu erwarten, daß sämtliche möglichen Kombinationen des gewöhnlichen Niveauschemas, die dem Auswahlprinzip widersprechen, bei hinreichend langer Exposition sichtbar zu machen sein werden; in der L-Serie z. B. wird man außer den heute bekannten 6 Linien dieser Art (vgl. die Einleitung) noch 10 bis 20 schwächere finden können. Im übrigen dürfte nur mehr das Auftreten von Funkenlinien erwartet werden, d. h. von im allgemeinen *harten Begleitern* sämtlicher regulärer Linien, zunächst der stärksten.

---

1) Genauer würde man hier sagen müssen:
$L\alpha_2 = L_1 M - M_1 M, \qquad L\alpha_4 = L L_1 - L M_1$.

2) A. Dauvillier, Compt. rend. 173. S. 647. 1921.

Für die Aufsuchung noch unbekannter Funkenlinien dürfte die Bemerkung von Nutzen sein, daß die Intensität der Funkenlinien quadratisch mit derjenigen der entsprechenden Bogenlinien anwächst. Wie eine leichte statistische Überlegung zeigt, verhalten sich nämlich die Intensitäten der Funken- und Bogenlinien zueinander wie die mittlere Verweilzeit eines Elektrons der Ausgangsschale bei ionisiertem Atominnern zur mittleren Dauer zwischen zwei aufeinander folgenden Ionisationen des Endniveaus.

Zusammenfassung.

Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit ist die Annahme, daß die inneren Schalen des Atoms unter Umständen *mehrfache* Ionisation erleiden können; bei spontanen Übergängen des Atoms aus einem mehrfach ionisierten Zustand in einen anderen gleich hohen werden Röntgenlinien emittiert, die den *Funkenlinien* der optischen Spektren entsprechen. Durch allgemeine Überlegungen wird gezeigt, daß die Funkenemissionen und dazu gehörigen Anregungsvorgänge nur eine *Feinstruktur* der bekannten Röntgenlinien und Absorptionskanten zur Folge haben können, und zwar erstreckt sich diese Feinstruktur in der Regel nach der kurzwelligen Seite hin. Es wird im einzelnen nachgewiesen, daß *sämtliche Linien, die sich der Röntgensystematik bisher widersetzten, als Funkenlinien gedeutet werden können*; insbesondere läßt sich die Theorie an den harten $K\alpha$-Satelliten $K\alpha_3$ bis α_6 ohne spezielle Voraussetzungen eindeutig durchführen und durch zwei Kombinationsrelationen (Gl. (1) oder (2)) bestätigen. Zugleich ergibt sich eine neue Erklärung für die von Fricke beobachtete *komplexe Struktur der K-Absorptionskante.* Die *Größenordnung* der für die Linien- und Kantenfeinstruktur charakteristischen Frequenzdifferenzen sowie ihr *linearer Gang mit der Ordnungszahl* erklärt sich befriedigend auf Grund bekannter modellmäßiger Vorstellungen.

Hrn. Prof. Sommerfeld danke ich herzlich für seine freundliche Beratung bei der Niederschrift.

München, Institut für theoret. Physik, Dezember 1921.

(Eingegangen 19. Dezember 1921.)

Nachtrag bei der Korrektur (beigefügt am 21. Januar 1922).

In den Compt. rend. 173. S. 1458 (27. Dezember 1921) teilt Dauvillier neue Messungen der L-Serie mit, die mit der vorstehenden Theorie in vorzüglicher Übereinstimmung sind. Unter anderem hat er die harten $L\alpha$- und $L\gamma$-Begleiter α_3 und β_2'' bei 51 Sb und 58 Ce gemessen und die Identität seiner α_3-Linie mit der gleich benannten von Friman und Hjalmar (vgl. S. 460) nachgewiesen, welch letztere er ursprünglich mit $L\eta$ identifizierte. Außerdem hat er bei 79 Au einen harten $L\delta$-Begleiter (γ_{10}) entdeckt, der mit β_2'' die L-Dublettdifferenz bildet:

$$\text{(A)} \qquad \gamma_{10} - \beta_2'' = \gamma_1 - \beta_2 = L_2 - L_1 .$$

Dieser δ-Begleiter stellt zweifellos eine der von uns erwarteten Funkenlinien dar; die angenäherte Gültigkeit der Relation (A) entspricht durchaus unserem Satz von der Superposition der Feinstrukturen (§ 1).

Dauvillier erzwingt die Aufnahme der von ihm entdeckten Linien in das reguläre Niveauschema, indem er die Anzahl der M-Niveaus auf 6 und die Anzahl der N-Niveaus auf 9 erhöht. Infolge der Linearabhängigkeit der Frequenzdifferenzen $\alpha_3 - \alpha_1$, $\beta_2'' = \beta_2$ und $\gamma_{10} - \gamma_1$ von Z wird dabei die Existenz neuer irregulärer Dubletts (z. B. $M_1 M_1'$) vorgetäuscht. Wir halten diese Erweiterung des regulären Niveauschemas gemäß dem vorstehenden für unnötig und auch für unzulässig, da sie eine völlige Preisgabe der Quantensystematik einschließlich der Auswahlregeln bedeuten würde. Im übrigen würde Dauvilliers Verfahren auf die K-Serie der leichten Elemente angewandt, nur bei äußerster Komplikation des Niveauschemas zur Einordnung *sämtlicher* Linien führen, ohne auch von der Gültigkeit der Relationen (1), (2) Rechenschaft geben zu können.

2. *Beitrag zur Kenntnis der Elektrizitätsleitung in festen, elektronisch schlecht leitenden Körpern. Versuche am Quecksilberjodid*[1]*;*

von Felix Kämpf.

Einleitung.

In einer früheren Arbeit[2]) konnte ich zeigen, daß man in Selenpräparaten unter bestimmten Umständen Stromspannungskurven erhalten kann, die ganz das Aussehen der Kurven besitzen, die man bei Sättigungsströmen in Gasen erhält. Bedingung dafür waren sehr dünne, auch nach der Umwandlung rot durchscheinende Schichten von Selen, die sich durch hohen spez. Widerstand im Vergleich mit kompaktem Selen auszeichneten. Die auf Grund dieses optischen Verhaltens daselbst ausgesprochene Vermutung, daß die Umwandlung aus amorphem Selen bei diesen dünnen Schichten nicht bis zu demselben Betrage fortschreitet wie bei größeren Schichtdicken, ist nach Versuchen von Grippenberg[3]) nicht beweisend, da auch das kristallinische Selen in dünnen Schichten rot durchsichtig ist. Jedenfalls zeigten aber die Präparate den abnorm hohen Widerstand, welchen auch Grippenberg bei durch Kathodenzerstäubung hergestellten Selenschichten beobachtete.

Die Möglichkeit, einem Stromspannungsverlauf in ähnlicher Weise wie bei einem Sättigungsstrom in Gasen zu erhalten, wurde in jener Arbeit auf die Vorgänge an der Kathode zurückgeführt. Ein Beweis für die Richtigkeit dieser Vorstellung konnte damals nicht beigebracht werden. Verschiedene Folgerungen, die sich aus dieser Hypothese ziehen ließen, wurden am Selen geprüft, sie gaben aber nicht genügend eindeutige

1) Vorliegende Arbeit ist in unveränderter Form am 13. Februar 1920 abgeschlossen und zwecks Habilitation, die im Herbst 1920 erfolgte, vorgelegt worden; hinzugefügt sind nur die wenigen Anmerkungen.

2) F. Kämpf, Physik. Zeitschr. 13. S. 689—694. 1912.

3) W. S. Grippenberg, Physik. Zeitschr. 13. S. 161 u. 686. 1912.

Resultate, so daß ihre Veröffentlichung unterblieb. Neuerdings fand sich in dem roten Quecksilberjodid (HgJ_2), dessen Lichtempfindlichkeit von Volmer[1]) festgestellt war, ein Stoff, der für diese Untersuchungen geeigneter ist, als Selen. Im folgenden sollen die an diesem Körper vorgenommenen Messungen beschrieben und ihre Resultate diskutiert werden.

Herstellung und allgemeine Eigenschaften der Quecksilberjodidpräparate.

Die Art der Präparate war ganz analog den seinerzeit bei Selen verwendeten. Auf die Glasplatte wurde ein fast undurchsichtiger Platinspiegel eingebrannt, und dann mit dem Stichel der Teilmaschine ein Streif weggenommen. Die Breite des so entstehenden Spaltes konnte im Gegensatz zu der bei den Selenuntersuchungen (damals 0,025—0,06 mm) wesentlich größer gemacht werden, bis über 1 mm. Andere Formen von später benutzten Präparaten sollen an den betreffenden Stellen beschrieben werden.

Eine besondere Schwierigkeit bereitete das Aufbringen des HgJ_2, welches durch Aufschmelzen geschah. HgJ_2 besitzt bereits vor seinem bei 253—254° C. liegenden Schmelzpunkt einen hohen Sublimationsdruck, bei 250° C. 55,3 mm Hg, so daß bei dieser Temperatur bei nicht sehr schnellem Erhitzen fast alles Jodid wegsublimiert. Schließlich führte folgende Methode zum Ziel. Zunächst wurde pulverförmiges HgJ_2 zwischen zwei Glasplatten schnell erhitzt und nach dem Schmelzen rasch abgekühlt und schließlich, wenn die Umwandlung von dem aus der geschmolzenen Masse zunächst entstehenden gelben Jodid ein rotes Jodid erfolgt ist, was bei 129° C. geschieht, in Wasser geworfen. Dadurch tritt (bei teilweisem Springen des Glases) eine Loslösung des HgJ_2 vom Glas ein, und man erhält dünne zusammenhängende Blättchen, die nach sorgfältigem Trocknen in der gleichen Weise auf den Platinspiegel unter einem Deckglas aufgeschmolzen wurden. Das Erhitzen wurde so ausgeführt, daß ein etwa 1 mm starkes Kupferblech rechtwinklig umgebogen wurde, auf den horizontal auf einer Asbestunterlage liegenden Teil wurde das anzufertigende Präparat gelegt und

1) Volmer, Zeitschr. f. wiss. Phot. 16. S. 152—154. 1916.

der nach abwärts gebogene Teil mit der Bunsenflamme erhitzt. Auf diese Weise konnte das Präparat, ohne zu zerspringen, sehr schnell erhitzt werden. Zur Abkühlung wurde dann der vertikale Schenkel des Kupferbleches in kaltes Wasser getaucht. Fig. 1 zeigt den Herstellungsprozeß des Präparates.

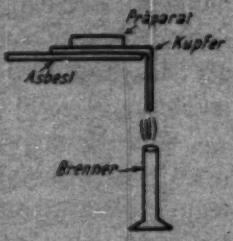


Fig. 1.

Trotz möglichst gleichmäßiger Herstellung der Präparate waren sie in ihrem Verhalten nicht gleich. Ein Teil derselben zeigte hohe Lichtempfindlichkeit bei hohem Dunkelwiderstand, während andere bereits im Dunkeln beträchtliche Leitfähigkeit aufwiesen und dann nur ganz geringe Lichtempfindlichkeit besaßen. Der Grund konnte nicht bestimmt festgestellt werden. Vermutlich tritt bei etwas zu hohem Erhitzen eine geringe Zersetzung mit Ausscheidung von Jod ein. Diese Zersetzung machte sich besonders geltend, als versucht wurde, dickere Schichten zwischen zwei durchscheinenden Platinspiegeln herzustellen, um den Stromdurchgang in Richtung der Lichtstrahlen zu untersuchen. Beim Auseinanderreißen dieser Präparate zeigte sich eine schwärzliche Ausscheidung auf den Platinspiegeln. Trotz mehrfacher Versuche ist es daher noch nicht gelungen, derartige Schichten in einwandfreier Weise herzustellen. Die hierbei gewonnene Erfahrung wurde für die zuerst beschriebenen Präparate dadurch verwendet, daß das zu schmelzende HgJ_2-Plättchen nicht auf den weggeschabten Streifen, sondern seitlich davon aufgelegt wurde, so daß dann nur geschmolzene Masse auf die für die Untersuchung in Betracht kommenden Stellen floß. Die so erhaltenen Schichten sahen in der Durchsicht rein rot aus ohne schwärzliche Beimischung.

Die Haltbarkeit der Präparate war zeitlich beschränkt, da die Lichtempfindlichkeit allmählich nachließ. Dies ist nach den Erfahrungen bei Selen nicht zu verwundern. Lichtempfindlichkeit tritt wohl nur dann ein, wenn der betreffende Körper in mehreren Modifikationen existiert, wie z. B. Selen, Schwefel, Quecksilberjodid, so daß man bei den betreffenden Temperaturen ein instabiles Gebilde vor sich hat, das sich allmählich in den stabilen Zustand umwandelt. Äußere Einflüsse, wie hoher Stromdurchgang, scheinen diesen Vorgang zu beschleu-

nigen. Gegen Ende der experimentellen Untersuchung konnte dann noch festgestellt werden, daß sich derart unbrauchbar gewordene Präparate wieder regenerieren lassen durch eine Erhitzung über den Umwandlungspunkt. Benutzt wurden für die Messungen meist Präparate von relativ hoher Lichtempfindlichkeit. Bei den höchsten Werten der relativen Lichtempfindlichkeit betrug der Lichtstrom für kleine Spannungen mehr als das Hundertfache des Dunkelstromes (bei starker Beleuchtung).

Der Dunkelwiderstand einer derartigen Zelle besitzt etwa die Größenordnung von 10^{10} bis 10^{11} Ohm, gemessen bei Anlegung einer Spannung von einigen hundert Volt. Ein Bruchteil der Stromleitung ist dabei auf die Leitung durch das Glas bzw. auf der Glasoberfläche zu setzen. Die Größe dieses Anteils ließ sich deshalb nicht feststellen, weil ja beim Aufbringen von HgJ_2 die Größe der freien Oberfläche des Glases verändert wurde, ferner auch durch das unvermeidbare Anfassen der Charakter der Oberfläche selbst eine Änderung erleiden kann.

Beobachtungsmethode.

Die Strommessung geschah mit einem Quadrantelektrometer, dem ein Jodcadmium–Amylalkoholwiderstand parallel geschaltet war. Die Jodcadmiumwiderstände, die zwischen 10 und 300 Megohm lagen, waren mit genügend großen Cadmiumelektroden versehen, so daß sich Polarisationserscheinungen nicht störend bemerkbar machten. Als Stromquelle stand eine Hochspannungsakkumulatorenbatterie, regulierbar bis 1000 Volt, zur Verfügung, die Spannung wurde mit einem Drehspulvoltmeter gemessen.

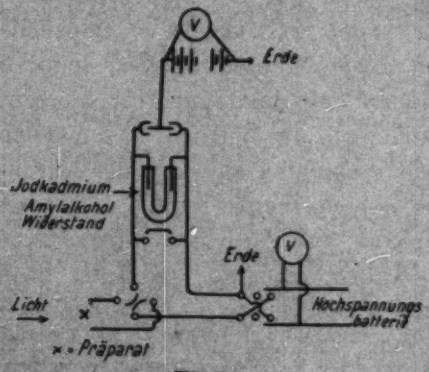


Fig. 2.

Die zur Bestrahlung der Versuchsobjekte dienende Nernstlampe lag an einer Akkumulatorenbatterie. Die Meßanordnung ist aus der Fig. 2 zu erkennen.

Messungen an Präparaten ohne Sonden.

Es wurde zuerst eine Stromspannungskurve aufgenommen, dabei wurde die Messung so ausgeführt daß zunächst der Strom im Dunklen und dann der bei Belichtung bestimmt wurde. Die Ablesung des Elektrometers geschah etwa $^1/_2$ Minute nach Einschalten der Spannung bzw. der Belichtung, da nach dieser Zeit das Elektrometer zur Ruhe kam. Zwischen je zwei Messungen lag eine Pause von etwa 5 Minuten. Die Breite der HgJ_2-Schicht betrug bei diesem Präparat 0,72 mm. Belichtet wurde von der Seite, auf der sich das mit den eingebrannten Platinelektroden befindliche Glas befand, so daß nur der Teil des HgJ_2 von den Lichtstrahlen getroffen wurde, der zwischen den Platinelektroden lag. Die folgende Tab. I gibt die Werte des Dunkelstromes und des Lichtstromes (nach Abzug des Dunkelstromes). In Fig. 3 sind die Resultate graphisch dargestellt.

Tabelle I.

Angelegte Potentialdifferenz (in Volt)	Ausschlag in Skalenteilen	
	unbelichtet	belichtet − unbelichtet
8,3	1	10
18,5	4	21
27	6	29
39	9	40
72	20	72
105	29	99
204	59	141
300	92	175
455	150	185

Die so erhaltene Stromspannungskurve zeigt das typische Bild, wie wir es in ionisierten Gasen kennen. Wir haben zunächst im Bereich kleiner Potentialdifferenzen Ohmsches Gesetz, dann ein allmähliches Umbiegen der Stromkurve. Das Verhältnis Dunkelstrom : Lichtstrom steigt dabei von 1 : 10 bis nahezu 1 : 1. Der immerhin noch starke Dunkelstrom deutet wegen des nahezu geradlinigen Verlaufes von Strom mit steigender Spannung darauf hin, daß der Dunkelstrom von anderen Elementen (Ionen) getragen wird als der Lichtstrom.

Vermutlich rühren diese von irgendwelchen Verunreinigungen her (Feuchtigkeit? Alkalisalz?).

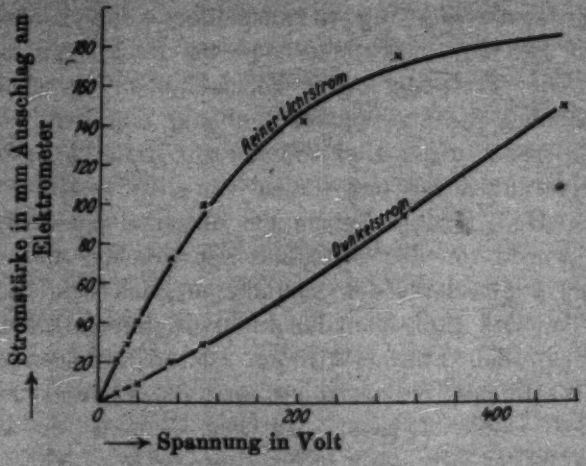


Fig. 3.

Die relativ große Schichtbreite der untersuchten Substanz gab die Aussicht, tiefer in das Wesen der Leitung einzudringen und Folgerungen aus der seinerzeit für Selen ausgesprochenen Hypothese, daß der Grund in dem Verhalten der Kathode liegt, zu prüfen. Ist dies nämlich der Fall, so muß sich, wenn im wesentlichen nur eine Elektrode stark beleuchtet wird, die andere dagegen dunkel bleibt bzw. nur schwache Beleuchtung erfährt, besonders bei hohen Spannungen eine ausgeprägt unipolare Leitung zeigen; bei sehr kleinen Potentialdifferenzen sollte eine solche nicht oder doch nur in wesentlich schwächerem Maße auftreten. Der Versuch wurde in der Weise angestellt, daß ein von einer Nernstlampe beleuchteter Spalt mittels eines Objektives scharf auf die eine Hälfte des Präparates abgebildet wurde, so daß das Platin der einen Elektrode bzw. der dieser anliegende Teil des HgJ_2 hell beleuchtet war, während die andere Elektrode bzw. der dieser anliegende Teil von HgJ_2 nur das schwache Licht erhielt, welches durch die Zerstreuung an der Glasoberfläche entstand. Die Messung wurde so ausgeführt, daß der positive Strom immer abwechselnd von der dunklen und der hellen Seite in das Präparat eintrat. Die Resultate sind in der Tab. II zusammengestellt, sowie in Fig. 4 graphisch dargestellt.

Tabelle II.

Spannung in Volt	Dunkelstrom	Lichtstrom × 4 Kathode dunkel	Lichtstrom × 4 [1]) Kathode hell
20	150	196	288
40	312	216	480
82	612	360	1008
160	1260	576	1872
240	1800	720?	2448
320	2556	576	3024
400	3240	—	3664
500	4300	576	4032

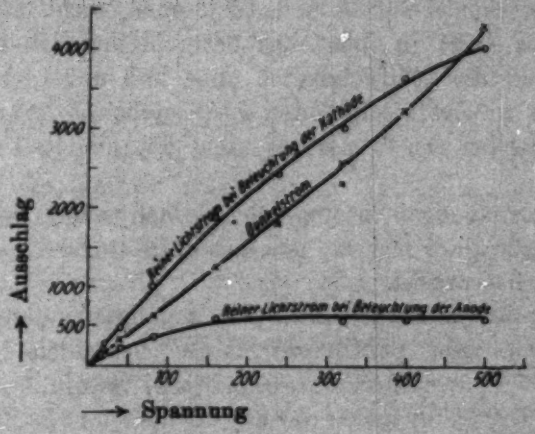


Fig. 4.

Man sieht aus den Kurven, daß der Lichtstrom bei einseitiger Beleuchtung eine starke, mit wachsender Stromstärke ansteigende Unipolarität aufweist. Um diese zu erklären, wird man zu dem zwingenden Schluß geführt, daß die Wanderungsgeschwindigkeit der positiven und negativen Elektrizitätsträger sehr verschieden sein muß, und daß an der Elektrode, die das gleiche Vorzeichen wie die schneller wandernden Träger aufweist, eine Verarmung durch den Strom stattfinden muß. Diese wird um so leichter eintreten und einen um so stärkeren Einfluß auf den Gesamtwiderstand ausüben, je geringer die Zahl der Träger ohne Strom bereits war. Wie die Daten zeigen, ist dies dann der Fall, wenn die Kathode nur schwach beleuchtet ist, d. h. das Verarmungsgebiet muß an der Kathode

1) Gemessen in mm Ausschlag des Elektrometers.

liegen, woraus folgt, daß die negativen Träger die größere Geschwindigkeit haben. Die naheliegendste Annahme ist daher, daß die Stromleitung *nur* von negativen Trägern besorgt wird, und wir eine elektronische Leitung vor uns haben.

Die Art der Darstellung, den Lichtstrom einfach durch die Differenz des Dunkel- und Gesamtstromes zu ersetzen, ist nicht exakt. Sie wäre nur dann berechtigt, wenn die beiden Ströme in getrennten Bahnen vor sich gehen würden, oder wenn das Verhältnis von Licht- und Dunkelstrom an jeder Stelle das gleiche wäre. (Aber auch nur dann, wenn eine Reaktion zwischen Dunkel- und Lichtionen nicht stattfinden würde.) Dies trifft in dem eben betrachteten Fall natürlich nicht zu, weil die Leitfähigkeiten ohne und mit Licht wegen der von Ort zu Ort wechselnden Lichtintensität an den verschiedenen Stellen des Präparates nicht das gleiche Verhältnis haben.

Diese Erwägungen beeinflussen jedoch nicht den qualitativen Charakter der Kurven, aus denen die starke Unipolarität der Leitung hervorgeht.

Da die der Rechnung teilweise zugängliche Anordnung, eine zwischen zwei parallelen Platten befindliche Schicht, schärfer realisiert sein würde, wenn das Präparat die aus der Zeichnung, Fig. 5, zu ersehende Gestalt besitzen würde, so habe ich mehrfach versucht, derartige Präparate anzufertigen. Wie bereits erwähnt, konnten sie bisher nicht einwandfrei hergestellt werden. Die folgenden Messungen wurden an dem noch am besten gelungenen Stück hergestellt; sie sind in der Tab. III verzeichnet, sowie in der Fig. 6 veranschaulicht.

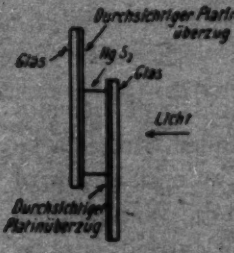


Fig. 5.

Wie man sieht, geben die Werte ein der Fig. 3 ganz analoges Bild. Doch ist im Gegensatz dazu folgendes zu bemerken. Einmal ist hier das Verhältnis von Dunkel- und Lichtstrom viel ungünstiger als dort. Die in der Tabelle angegebenen Zahlen sind gewonnen als Mittel der beim An- und Absteigen der angelegten Spannungen gemessenen Einzelwerte. Während diese aber bei guten anderen Präparaten bei den eingehaltenen Pausen von 4 bis 5 Minuten nur um einige

Tabelle III.

Strom in Richtung der Lichtstrahlen, Anode belichtet.

Spannung in Volt	Dunkelstrom	Reiner Lichtstrom
80	4	11,75
150	8,5	17
230	16	21,5
320	25	25
440	38	26,5
520	46,5	28,5
780	93	30

Prozente differieren, sind sie hier ca. 10 mal größer. Beim Auseinanderreißen der Platten zeigte das HgJ_2 die schon erwähnte schmutzige Farbe.

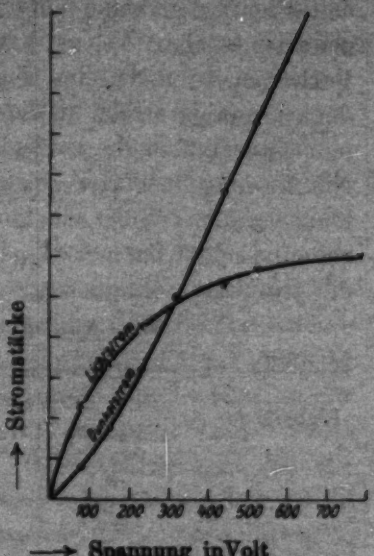


Fig. 6. Strom in Richtung der Lichtstrahlen.

Die Abhängigkeit des Widerstandes von der Stärke des auffallenden Lichtes.

Für die Lichtempfindlichkeit von Selen- und Antimonsulfidzellen sind von den verschiedenen Forschern verschiedene Beziehungen aufgestellt worden. Dies ist bei der wesentlich verschiedenen Form der Zellen, selbst wenn man den allereinfachsten Zusammenhang zwischen Stärke des Lichtes und der erzeugten Leitfähigkeit annimmt, nicht zu verwundern Macht man die wahrscheinliche Annahme, daß das Licht eine seiner Stärke proportionale Zahl von Teilchen in Ionen zerspaltet, ferner, daß die durchstrahlte Schicht so dünn ist, daß das erregende Licht überall merklich die gleiche Intensität besitzt und die Träger der Leitfähigkeit im Dunklen und im Licht von der gleichen Art sind, so ist die einfache Beziehung zu erwarten, daß das Quadrat der Leitfähigkeit linear von der Lichtstärke abhängt.[1]) Dies ist aber nur der Fall, wenn an

1) Denn es ist

$$n = \sqrt{\frac{q}{\alpha}}$$

und die Leitfähigkeit proportional $n/2$ (da nur die negativen Träger beweglich sind), also:

den Elektroden keine Verarmungsgebiete vorhanden sind. Ich erwartete daher bei geringen Potentialdifferenzen ein solches Verhalten zu finden im Gegensatz zu hohen Spannungen, bei denen man ja sicher an der Kathode solche Verarmungsgebiete nach unseren vorhergehenden Messungen voraussetzen muß. Nimmt man keinerlei Reaktion zwischen Dunkel- und Lichtionen an, so müßte die vorher erwähnte Beziehung für den reinen Lichtstrom gelten. Tab. IV und Kurven Fig. 7 geben die Resultate.

Tabelle IV.

Lichtstärke	2 Volt		400 Volt	
	Lichtstrom	Gesamtstrom	Lichtstrom	Gesamtstrom
1	23	34	102	195
2,03	31	42	146	231
4	40	50	228	310
7,91	49	59	325	420
15,3	59	69	491	572

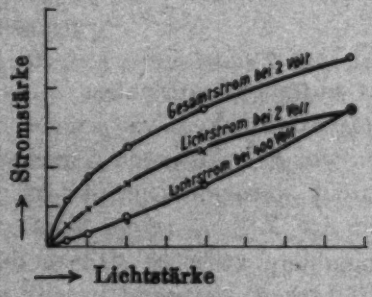


Fig. 7[1]).

Die in den Kurven veranschaulichten Werte der Tabelle für die Spannung von zwei Volt, für die obige Betrachtungen gelten, weichen, wie besonders die Krümmung bei kleinen

$$x = \frac{C n}{2} = \frac{C}{2}\sqrt{\frac{q}{\alpha}}, \quad x^2 = \frac{C q}{\alpha}$$

und da q proportional L (der Lichtstärke) nach Voraussetzung sein soll, so ist $x^2 = C' L$.

1) Die Kurven der Fig. 7 sind so gewonnen, daß die Stromwerte für den Lichtstrom quadriert wurden und die Werte bei 400 Volt dann in dem Verhältnis verkleinert wurden, daß bei 15,3 Volt sich für 2 und 400 Volt die gleiche Zahl ergab.

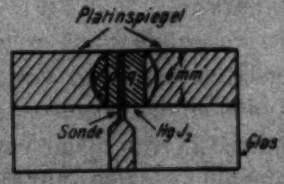
Lichtstärken zeigt, ganz beträchtlich von den zu erwartenden Beziehungen ab. Will man also die bis jetzt überall bestätigte Annahme, daß der primäre Vorgang, hier die Spaltung der Atome bzw. die Abspaltung der Elektronen aus den Atomen, proportional der Lichtintensität ist, nicht aufgeben, so bleibt als wahrscheinlichste Hypothese die, daß auch bei ganz geringen Potentialdifferenzen, also auch dementsprechend kleinen Strömen besondere Übergangswiderstände an den Elektroden bestehen, welche mit abnehmender Leitfähigkeit (d. h. abnehmender Lichtstärke) stark anwachsen. Im theoretischen Teil wird nachgewiesen werden, daß diese Hypothese eine notwendige Folge der Diffusion ist. Die Diskussion der der bei 400 Volt erhaltenen Kurve soll in dieser Arbeit unterbleiben, es ist beabsichtigt, die Grenzbedingungen Metall-schlechter Leiter im Zusammenhang zu behandeln und hierzu erst umfangreicheres Beobachtungsmaterial zu sammeln.

Messungen an Präparaten mit Sonden.

Um die bisherigen Messungen zu erklären, waren wir zu dem Schluß gekommen, daß die an den Elektroden angrenzenden Teile des belichteten HgJ_2 eine andere Leitfähigkeit haben müßten als die mittleren Teile der Schichten. Ferner, daß bei hohen elektrischen Feldstärken Kathode und Anode sich wahrscheinlich verschieden verhalten, mit anderen Worten, daß man in der Schicht einen nicht linearen Potentialverlauf annehmen muß. Ich versuchte daher, denselben mit Hilfe von Sonden der Messung zugänglich zu machen. Sondenmessungen sind beim Stromdurchgang durch Gase vielfach benutzt worden. Es hat sich dabei herausgestellt, daß sie zuverlässige Angaben nur dann zu liefern imstande sind, wenn sie sich im linearen Teile des Potentialgefälles befinden, ferner wenn Ionen beiderlei Vorzeichens vorhanden sind. Ist letzteres nicht der Fall, so können sie nur Elektrizität von dem Vorzeichen der vorhandenen Ionenart aufnehmen, also nur in diesem Sinne im Potential wachsen. Man muß daher dafür Sorge tragen, daß sie nicht von vornherein einen Überschuß der betreffenden Elektrizität besitzen. Was diesen zweiten Fall betrifft, so ist zwar ohne weiteres zu erwarten, daß in der HgJ_2-Masse beide Elektrizitäten vorhanden sind, doch

habe ich mich auch experimentell davon überzeugt, daß man immer zu den gleichen Potentialangaben gelangt, gleichgültig von welchem Sondenpotential man ausgeht.

Zum ersten Fall ist folgendes zu sagen: Die Sonden werden, ebenso wie die aus dem gleichen Material bestehenden Elektroden, vermöge der Kontaktpotentialdifferenz das gleiche, von der Schicht verschiedene Potential annehmen. Dies ist ja der Grund für die Unmöglichkeit, Kontaktpotentialdifferenzen experimentell festzustellen. Diese Kontaktpotentialdifferenz ist nach der Elektronentheorie von der chemischen Natur und von der verschiedenen Elektronendichte in den sich berührenden Materialien abhängig. Soweit es sich hierbei um gute Leiter handelt, wird eine elektrische Ladung keine merkliche Änderung der Elektronendichte und damit auch keine Änderung der Kontaktpotentialdifferenz hervorrufen. Dies gilt jedoch nicht mehr, wenn es sich um so schlechte Leiter handelt, daß bei ihnen durch Ladungen die Elektronendichten geändert werden, denn dann wird auch die Kontaktpotentialdifferenz geändert. Man kann deshalb zusammenfassend über die Sondenangaben sagen: Die Sonden messen nicht das wahre Potential an der betreffenden Stelle der Schicht, sondern das um die Kontaktpotentialdifferenz vermehrte oder verminderte Potential. Da diese, sofern an der betreffenden Stelle keine von der Eigenwirkung der Sonden und Elektroden unabhängige Ladung ist (also im linearen Teil des Feldes), immer die gleiche ist, so gibt die Angabe der Sonde die durch die äußere Potentialdifferenz hervorgerufene Potentialänderung richtig wieder im linearen Teil des Feldes, sonst ist sie modifiziert durch die von der Ladung bedingte Änderung der Kontaktkraft.



$p = 0{,}390$ mm $q = 0{,}962$ mm
Sondenbreite $= 0{,}117$ mm

Fig. 8.

Das für die Messung benutzte Präparat besaß eine nicht in der Mitte liegende Sonde, die so hergestellt war, daß beim Wegschaben der Platinschicht das Platin an der betreffenden Stelle stehen gelassen wurde. Die Gestalt und die Dimensionen sind aus der Fig. 8 zu ersehen. Die Dicke der Schicht betrug 0,045 mm, die Gesamtbreite 1,47 mm.

Die Potentialmessung der Sonde geschah mit einem Wulfschen Einfadenelektrometer, die verschiedenen nötigen Meßbereiche wurden teils durch Variieren der Entfernung der Seitenelektroden, teils durch Änderung der an diese angelegten Spannung in bekannter Weise hergestellt. Für jeden Meßbereich wurde dann eine Eichkurve aufgenommen und aus dieser die Potentiale abgelesen. Das Einfadenelektrometer besitzt für derartige Sondenmessungen außer seiner im Verhältnis zum Quadrantelektrometer sehr kleinen Kapazität den Vorteil der momentanen Einstellung. Diese erlaubte gewisse Vorgänge bei höheren Potentialdifferenzen wahrzunehmen, welche beim Messen mit dem Quadrantelektrometer nicht bemerkbar waren. Auf diese Erscheinungen wird noch hingewiesen werden. Da das Präparat zwecks Strommessung mit dem Jodcadmiumwiderstand hintereinander geschaltet war, so lag nicht die gesamte an dem Voltmeter abgelesene Spannung an dem Präparat, sondern es wurde ein Teil, dessen Größe sich aus dem Ausschlag des Quadrantelektrometers ergab, in diesem Widerstand vernichtet. Dieser Betrag war insbesondere bei der Messung im Licht nicht zu vernachlässigen. Er wurde deshalb entweder rechnerisch ermittelt und an der betreffenden Stelle abgezogen, oder es wurden mit dem Wulfschen Elektrometer die Potentiale der Sonden und die Potentiale der Elektroden einzelnen gemessen. Aus diesem Grunde sind Dunkel und Lichtströme zum Teil bei verschiedenen Spannungen beobachtet und deshalb in getrennten Tabellen wiedergegeben. Der Lichtstrom betrug für das vorliegende Präparat bei einer Potentialdifferenz von 2 Volt etwa das 110fache des Dunkelstromes, bei 300 Volt noch über das 30fache. Da die Stromempfindlichkeit des Elektrometers immer so eingestellt war, daß die Strommessung gut für den Lichtstrom abzulesen war, war die Messung des Dunkelstromes wenig genau, sie ist deshalb in der Tabelle nicht mitverzeichnet. Diese im Verhältnis zur Lichtleitfähigkeit sehr geringe Dunkelleitfähigkeit bewirkt auch, daß eine geringe durch die vorhergehende Belichtung zurückgebliebene Leitfähigkeit sich in Unregelmäßigkeiten der Potentialverteilung im Dunklen ausdrückt. Um hiervon unabhängig zu sein, wurde zunächst die Potentialverteilung in Abhängigkeit von Spannung und Stromrichtung

festgestellt, ohne daß zwischendurch belichtet wurde. Tab. V gibt die Werte.

Tabelle V.

Angelegte Spannung	Stromeintritt bei p			Stromeintritt bei q			Stromstärke J
	Potentialdifferenz v.		Verhältnis	Potentialdifferenz v.		Verhältnis	
	p	q	q/p	p	q	q/p	
22	7	15	2,15	5,5	16,5	3,00	15 ($Jp = Jq$)
46	17	29	1,70	13	23	1,77	26,5 ($Jp < Jq$)
72	22	50	2,27	22	50	2,27	45,5 ($Jp > Jq$)
106	38	68	1,80	35	71	2,02	63,5 ($Jp < Jq$)
204	53	151	3,02	61	143	2,34	120 ($Jp > Jq$)
380	128	252	2,13	127	253	2,0	216 ($Jp < Jq$)
520	179	341	1,90	173	347	2,0	282 ($Jp > Jq$)
		Mittel	2,14		Mittel	2,20	

Die Beobachtung wurde so ausgeführt, daß der positiv Strom einmal bei p (die Bedeutung von p und q ist ersichtlich aus Fig. 8) eintrat, dann bei q, alsdann wurde die Spannung erhöht, der Stromeintritt fand wieder bei q statt und wurde hierauf kommutiert usw. Die verzeichneten Stromstärken sind die Mittel der in beiden Richtungen durchgehenden Ströme, sie weichen 8 bis 10 Proz. voneinander ab und zwar ganz gleichmäßig in der Art, daß derjenige Strom den höheren Wert besaß, der bei einer bestimmten Spannung als zweiter, dem ersten entgegengesetzt fließender gemessen wurde (in der Tabelle angedeutet durch $Jp \gtrless Jq$). Das Verhalten gleicht also dem einer elektrolytischen Zelle mit Polarisation. Die graphische Darstellung (Fig. 9) zeigt, daß das Ohmsche Gesetz für die Dunkelleitfähigkeit gilt.

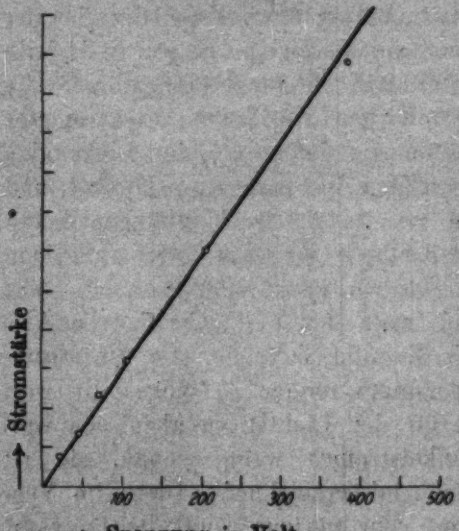


Fig. 9.

Die Mittelwerte der Verhältnisse der Potentialdifferenzen von q und p sind identisch, die Abweichungen der Einzelwerte hängen augenscheinlich so mit den Stromwerten zusammen, daß eine anodische Polarisation (Ausscheidung von Jod?) einen etwas höheren Widerstand auf dieser Seite hervorruft. Das Längenverhältnis q/p ist 2,25, wenn man jeweils bis zur Mitte der Sonde rechnet.

Aus der Übereinstimmung des Längenverhältnisses von $q:p$ mit dem Verhältnis der Potentialdifferenzen ziehe ich den Schluß, daß die geringe Dunkelleitfähigkeit durch langsame Träger — Ionen — verursacht wird, deren Wanderungsgeschwindigkeit entweder nicht allzuviel voneinander verschieden ist, oder deren Zahl relativ groß sein muß (keine durch den Strom hervorgerufene Verarmungsgebiete).

Tab. 6 gibt die Meßergebnisse im Dunklen und bei Belichtung.

Tabelle VI.

Spannung	Stromeintritt bei p				Stromeintritt bei q				
	Potentialdifferenz v.		Verhältnis	Stromstärke	Potentialdifferenz v.		Verhältnis	Stromstärke	
	p	q	$q\,p$	J	p	q	p/q	J	
2,1	0,60	1,5	2,5	—	0,48	1,62	3,36	—	unbelichtet
6,3	1,75	4,55	2.6	—	1,64	4,66	3,03	—	
12,6	3,4	9,2	2,8	—	3,39	9,21	2,72	—	
25	7,2	17,7	2,45	—	6,9	18,1	2,62	—	
50	15,2	34,8	2,29	—	13,7	36,3	2,65	—	
101,5	26,5	75,5	2,85	—	28,3	73,3	2,60	—	
206	46	160	3,48	—	28	178	6,35	—	
308	66	242	3,66	—	32	276	8,55	—	
1,47	0,65	0,82	1,26	2,8	0,85	0,68	0,724	2,8	belichtet
4,44	2,0	2,44	1,22	8,3	2,64	1,93	0,760	7,7	
9	3,94	5,06	1,46	15,8	5,40	3,85	0,712	15,0	
25	10,1	14,9	1,49	37,5	13,45	11,55	0,851	29	
50	16,6	32,4	1,95	68	34,3	15,7	0,457	48	
101,5	33	69	2,10	91	75,3	26,3	0,348	67	
206	53	153	2,96	141	162	44	0,272	95,5	
308	68	230	2,95	149	246	62	0,252	108	

Aus den ziemlich unregelmäßig liegenden Werten, die im Dunklen beobachtet wurden, ist nur zu ersehen, daß die Potentialdifferenzen von q im Durchschnitt etwas größer sind, wenn q anodisch liegt, so daß höchstens auf eine anodische

Polarisation zu schließen ist. Die im Licht erhaltenen Resultate zeigen ein gänzlich anderes Verhalten, die Längenunterschiede von p und q sind für die Widerstände, die ja den Potentialdifferenzen proportional sind, nicht mehr maßgebend. Man kann die Messungsergebnisse qualitativ so deuten, daß an beiden Elektroden Übergangswiderstände auftreten, die abhängig sind von der Stromrichtung und Stromstärke. Der auf der Kathodenseite liegende Widerstand ist größer als der auf der Anodenseite liegende, und das Widerstandsverhältnis vergrößert sich immer mehr mit steigender Stromstärke. Quantitative Schlüsse lassen sich deshalb nicht ziehen, weil die Übergangswiderstände auf beiden Seiten der Schicht an sich verschiedene Werte haben, die wohl von einer Ungleichmäßigkeit der Schicht herrühren. Man sieht dies aus der bei gleicher Spannung verschiedenen Stromstärke bei verschiedener Richtung des Stromes. Auch diese Verschiedenheit nimmt mit wachsender Spannung zu. In der Fig. 10 sind die Stromstärken und die Widerstände von p bei anodischer und kathodischer Lage von p in ihrer Abhängigkeit von der Spannung dargestellt. Insbesondere kommt der sehr viel stärkere Anstieg des Widerstandes zum Ausdruck, wenn p auf der Kathodenseite liegt.

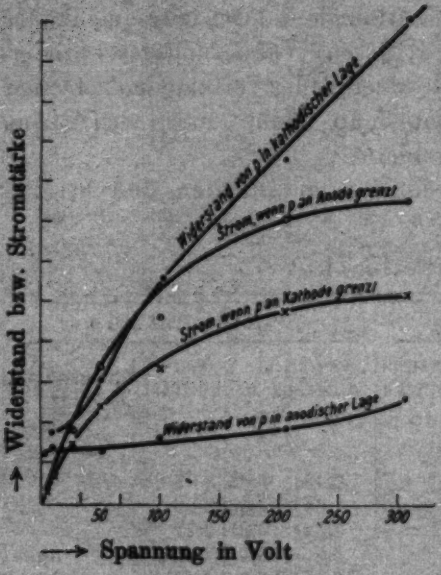


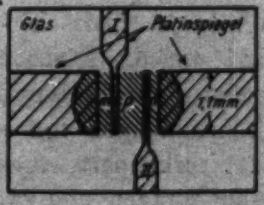
Fig. 10.

Die in der Tab. VI angegebenen Werte sind die Endeinstellungen des Quadrantelektrometers, die nach ungefähr $^1/_2$ Minute erreicht waren, genau wie bei früheren Tabellen. Nach dieser Zeit war das Elektrometer zur Ruhe gekommen. Die außerordentlich schnelle Einstellung des Wulfelektrometers ließ während dieser Zeit bei hohen Spannungen Änderungen erkennen, die in den ersten Sekunden eine starke, dann all-

mählich abklingende Verschiebung des Potentials der Sonde erkennen ließen. Die Richtung war so, daß die Potentialdifferenz auf der Kathodenseite von kleineren zu größeren Beträgen anstieg, d. h. die Ausbildung des höheren Widerstandes an der Kathode bei Belichtung ist ein zeitlicher Vorgang.

Ganz analoge Messungen wurden auch mit variabler Lichtstärke ausgeführt, und die Abhängigkeit von der Lichtstärke zusammen zu untersuchen. Da hierbei einfarbiges Licht verwendet worden war, war die Leitfähigkeitserhöhung wegen der geringen Lichtstärke nicht sehr groß, so daß die Dunkelleitfähigkeit einen beträchtlichen Teil der Gesamtleitfähigkeit ausmachte. Durch Übereinanderlagerung der zwei Wirkungen trat eine klare Gesetzmäßigkeit nicht hervor, weshalb auf eine Wiedergabe der Messungen verzichtet werden soll.

Die Sondenmessung hatte also das Bestehen eines Übergangswiderstandes an den Elektroden festgestellt, die Größe desselben ließ sich jedoch nicht angeben, vor allem ließ sich über die Schichtdicke, welche der Sitz des erhöhten Widerstandes war, nichts aussagen. Um diesen Zusatzwiderstand zu bestimmen um wenigstens eine Schichtdicke, innerhalb deren sich der Zusatzwiderstand befinden muß, festzustellen, wurden Präparate mit zwei Sonden hergestellt. An dem am besten



Sondenbreite I = 0,063 mm
„ II = 0,055 „
m = 0,202 „
p = 0,446 „
n = 0,127 „

Fig. 11.

gelungenen Präparat (in dem Sinn gemeint, daß das Verhältnis von Licht- und Dunkelstrom bei gleichen Verhältnissen ein Maximum ist) wurden dann die folgenden, in Tab. VII wiedergegebenen Beobachtungen ausgeführt. Die Form und die Dimensionen dieses Präparates sind wieder aus der beistehenden Fig. 11 zu ersehen.

Tabelle VII.

Gesamtspannung	Potentialdifferenz von m	p	n	Stromstärke	
	Stromeintritt bei m				
0,974	0,444	0,346	0,184	1,8	unbelichtet
2,97	1,26	1,067	0,640	4	
5,95	2,30	2,22	1,42	6	
12,0	4,6	3,5	3,9	?	
24,0	9	8,8	6,2	?	
35,0	11	13	11	?	
0,372	0,085	0,145	0,142	85	belichtet
1,26	0,26	0,46	0,54	243	
2,90	0,60	0,75	1,55	436	
11,75	2,0	2,3	7,55	1310	
23,6	4,0	3,8	15,8	2040	
34,5	5,7	5,2	23,6	2580	
	Stromeintritt bei n				
0,974	0,333	0,331	0,310	1,8	unbelichtet
2,97	1,03	1,10	0,84	4	
5,95	1,66	2,28	1,80	6	
12,0	4,6	3,5	3,9	?	
23,3	11,7	3,5	8,1	?	
0,384	0,164	0,120	0,10	83	belichtet
1,32	0,56	0,48	0,28	235	
2,93	1,33	1,08	0,52	430	
11,75	6,85	2,9	2,0	1310	
22,9	13,5	5,4	4,0	2060	
33,5	20,9	6,8	5,8	2600	

Um den Potentialverlauf im Präparat übersehen und graphisch darstellen zu können, habe ich die Resultate so umgerechnet, daß jede der angelegten Potentialdifferenzen den Wert 6 (Volt) erhielt, und die Teilspannungen von m, p, n in gleichem Verhältnis vergrößert bzw. verkleinert wurden. Diese Werte sind dann in der Fig. 12 aufgetragen und zwar für den Lichtstrom in größerer Anzahl, wenn der positive Strom bei m eintritt; für die entgegengesetzte Stromrichtung sind, um die Figur nicht allzusehr zu belasten, nur die Werte für die kleinste und größte Spannung eingezeichnet, ebenso sind für den Dunkelstrom für beide Stromrichtungen nur je ein Wert genommen.

Man sieht an den Kurven zunächst, daß beim Lichtstrom der Hauptpotentialabfall an der Kathode stattfindet, und daß

dieser Potentialabfall mit steigender Spannung immer mehr zunimmt, ein Resultat, das vollständig mit den vorhergehenden Ergebnissen übereinstimmt. Der relative Potentialfall an der

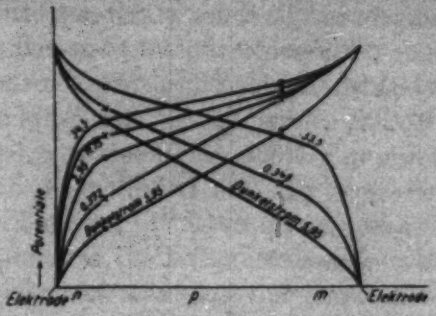


Fig. 12.

Anode nimmt dagegen mit steigender Belastung ab, indes sind die Änderungen sehr viel kleiner als auf der Kathodenseite. Die beiden Seiten des Präparates weisen ebenso wie bei dem vorhergehenden Präparat etwas verschiedene Werte des Widerstandes auf, die Potentiallinien verlaufen deshalb für die gleichen Spannungen nicht vollständig symmetrisch. Die mit eingezeichneten Potentiallinien für den Dunkelstrom haben in bezug auf Kathoden- und Anodenseite das entgegengesetzte Verhalten, doch ist die Erscheinung hier sehr wenig ausgeprägt, man ersieht nur, daß auch hier an der Grenzschicht ein gewisser Übergangswiderstand vorhanden sein muß. Zur Charakterisierung der Mittelschicht, sowie der Widerstandsverhältnisse auf Anoden- und Kathodenseite, seien die aus e/i berechneten Widerstände für den Fall angegeben, daß der Strom bei m eintritt.

Tabelle VIII.

Spannung	Widerstand von m	p	n	
0,372	1,00	1,70	1,67	belichtet, Stromeintritt bei m
1,26	1,05	1,89	2,22	
2,90	1,29	1,72	3,56	
11,75	1,52	1,76	5,75	
23,6	1,96	1,87	9,10	

Für die Mittelschicht p bleibt der Widerstand, soweit es die Konstanz der lichtempfindlichen Schicht zuläßt, bei variabler

Spannung konstant, wir können daher schließen, daß wir uns hier im Bereich des linearen Potentialfalles befinden. Dieses Resultat werden wir später zur Bestimmung einer Grenze für die Wanderungsgeschwindigkeit der Elektronen verwenden. Der Widerstand dieser Mittelschicht stellt demnach den wahren Widerstand der Substanz dar; aus den Dimensionen (Dicke 0,0105, Länge 0,0202, Breite 1,1 cm) der Empfindlichkeit des Elektrometers sowie der Größe des diesem parallel geschalteten Widerstandes berechnet sich die Leitfähigkeit, auf den Zentimeter-Würfel bezogen, zu ca. $2 \cdot 10^{-8}$. An der Kathode finden wir die schon aus dem Potentialverlauf ersichtliche beträchtliche Widerstandserhöhung mit steigender Spannung bzw. Stromstärke, an der Anodenseite (m) bekommen wir ebenfalls eine, wenn auch kleinere Widerstandserhöhung mit dem Anwachsen des Stromes. Dies war aus der Potentialverteilung nicht zu ersehen, da relativ zum Kathodenfall sich der Anodenfall vermindert.

Zum Schluß soll noch eine Tab. IX gegeben werden von Messungen, bei denen vorwiegend eine Elektrode belichtet war. Der für den Strom und den Potentialverlauf maßgebende Widerstand liegt natürlich in der nur schwach beleuchteten Schicht, auch hier zeigt diese bei kathodischer Lage einen wesentlich

Tabelle IX.

m belichtet.

Spannung	Stromstärke	Widerstand von m	p	n	
5	11	31	95	301	der positive Strom tritt bei n ein
10,1	20	38,5	106	360	
20	40	42	102	356	
30	49	49	113	448	
5	5,5	32,5	134	705	der positive Strom tritt bei m ein
10,1	10	35	135	840	
20	11,5	35	137	980	
30	23	58	142	1100	

höheren Widerstand als bei anodischer. Hierdurch wird abermals bewiesen, daß das Verarmungsgebiet an der Kathode beträchtlicher ist als an der Anode. Die schon gegebene Erklärung liegt darin, daß der Strom hauptsächlich von nega-

tiven Elektrizitätsträgern besorgt wird. Da gegenteilige Beobachtungen, die auch auf einen Transport durch positive Träger schließen ließen, nicht vorliegen, nehme ich für HgJ_2 ebenso wie dies für Selen wohl als sicher gilt, an, daß die durch das Licht erzeugte Elektrizitätsleitung eine elektronische ist. Diese Voraussetzung liegt also der folgenden theoretischen Betrachtung zugrunde.

Theoretischer Teil.

Der Grundgedanke der Elektronentheorie in Metallen besteht in der Annahme, daß die Elektrizitätsleitung nur durch die negativen Elektronen besorgt wird, während die positive Elektrizität an die Metallatome gebunden ist und daher keine fortschreitende Bewegung ausführen kann. Die Elektronen sollen in ihrer unregelmäßigen Wärmebewegung denselben Gesetzen unterworfen sein wie die Gasmolekeln, d. h. die gleiche mit der Temperatur in derselben Weise veränderliche kinetische Energie besitzen wie jene. Da sich unsere Betrachtungen zunächst nur auf Zimmertemperatur beziehen, kann die Frage von einer etwaigen Abweichung der Energie nach irgendwelchen Regeln der Quantentheorie unberücksichtigt bleiben. Ich will auch von den durch das Licht ausgelösten Elektronen annehmen, daß sie sich in Temperaturgleichgewicht mit der Umgebung befinden, bzw. daß ihre Lebensdauer lang genug ist, um durch Zusammenstöße mit den Atomen die gaskinetische Geschwindigkeit zu erlangen und diese während des größten Teiles ihres Bestehens beizubehalten. Diese Voraussetzung ist natürlich von Willkür nicht frei, es ist aber zu hoffen, daß sich unter geeigneten Versuchsbedingungen durch lichtelektrische Messungen eine Entscheidung darüber wird gewinnen lassen. Für den Zerfall der Atome in positive Atomionen und Elektronen, sowie für die Wiedervereinigung derselben, sollen dieselben Gesetze als gültig vorausgesetzt werden, wie sie bei dichten Gasen gelten, mit der Einschränkung, daß eine Vereinigung von Elektronen mit neutralen Atomen nicht stattfindet, d. h. also, daß unbewegliche negative Ladungen nicht vorhanden sein sollen. Über die Berechtigung dieser Annahme können allerdings Zweifel bestehen, denn für Gase ist sicher eine derartige Vereinigung von Elektronen und Ionen mit mehr

oder weniger Gasmolekeln nachgewiesen, und auch für die Ionen in wässerigen Lösungen ist eine solche Beladung mit neutralen Molekeln (z. B. beim Cadmiumjodid) festgestellt worden. Die Überlegungen von Mie[1]) führen sogar zu dem Schluß, daß eine Wasserbeladung die Regel ist und diese sich mit der Lebensdauer des Ions ändert. Für Metalle würde eine derartige Verbindung der Elektronen mit den Metallatomen aus den Betrachtungen von Jaffé[2]) folgen, doch ist sie hier noch keineswegs sichergestellt. Alle Annahmen, die der Rechnung zugrunde gelegt werden, seien hier nochmals zusammengestellt.

I. Die positiven Teilchen haben alle die Beweglichkeit Null.

II. Die negativen Teilchen sind Elektronen und haben alle die gleiche, der Temperatur entsprechende, ungeordnete, mittlere Geschwindigkeit und folglich auch dieselbe Beweglichkeit.

III. Die Zahl der in der Volum- und Zeiteinheit zerfallenden Atome, also der gebildeten Elektronen und positiven Atomionen, ist unabhängig von der Nähe der Metallelektroden und unabhängig von einer etwa vorhandenen positiven oder negativen Ladung des Volumens, sowie von dem Potentialgefälle.

IV. Der Wiedervereinigungskoeffizient ist konstant, d. h. unabhängig von der Nähe der Metallelektroden, von der Konzentration, dem Potentialgefälle und etwaigen Ladungen.

Betrachtet man den Fall, daß sich der zu untersuchende Körper zwischen zwei parallelen, ebenen Platten befindet, so lauten, wenn man die x-Richtung senkrecht zu diesen Platten wählt und die positive Richtung der X-Achse mit der Richtung des elektrischen Feldes h zusammenfallen läßt, für unseren Fall (positive Ladung unbeweglich) die Differentialgleichungen bei gleichmäßiger Volumdissoziation[3])

$$(1)\qquad \begin{cases} 0 = \alpha p n - q, \\ D\dfrac{d^2 n}{dx^2} + k\dfrac{d}{dx}(hn) = \alpha p n - q, \\ \dfrac{dh}{dx} = \dfrac{4\pi}{K}(p - n). \end{cases}$$

1) G. Mie, Ann. d. Phys. 33. S. 381. 1910.
2) G. Jaffé, Physik. Zeitschr. 13. S. 284. 1911.
3) Vgl. G. Jaffé, Ann. d. Phys. 43. S. 249. 1914.

Hier bedeuten p und n die Dichte der positiven bzw. negativen Volumladung, q die pro Zeit- und Volumeinheit erzeugte Elektrizitätsmenge jeden Zeichens, k und D die Beweglichkeit und den Diffusionskoeffizient, α den Wiedervereinigungskoeffizient (bezogen auf Ladungsdichte) und K die Dielektrizitätskonstante des ionisierten Mediums.

Subtraktion der ersten von der zweiten Gleichung und Integration ergibt

$$i = D\frac{dn}{dx} + khn, \tag{2}$$

es bleiben bestehen

$$pn = \frac{q}{\alpha}, \quad \frac{dh}{dx} = \frac{4\pi}{K}(p - n).$$

Die Integrationskonstante i der ersten Gleichung stellt die Stromdichte dar.

Die Kombination dieses Gleichungstripels liefert bei Elimination von x die Gleichung

$$\frac{dn}{dh}\left(\frac{4\pi q}{K\alpha n} - \frac{4\pi}{K}n\right) + \frac{k}{D}nh = \frac{i}{D}. \tag{2a}$$

Da sich diese Gleichung nicht allgemein integrieren läßt, so soll der Spezialfall $i = 0$ behandelt werden.

Für diesen Fall ist, wenn eine der beiden Kontaktplatten den Nullpunkt der X-Achse bildet, die frühere Voraussetzung, daß die Richtung der X-Achse mit der Richtung des Feldes zusammenfallen soll, nicht möglich, weil an beiden Platten die elektrische Feldrichtung gegen dieselben gerichtet ist. Deshalb ist die negative Feldrichtung, die mit h' bezeichnet werde, als positive X-Achse zu wählen. Führen wir noch die Abkürzungen ein: $\frac{k}{D} = A$, $\frac{4\pi}{K} = F$, $\frac{q}{\alpha} = E$, so gehen unsere Gleichungen (2) über in

$$\frac{dn}{dx} - Ah'n = 0, \quad pn = E, \quad \frac{dh'}{dx} = F(n - p). \tag{3}$$

Die zweite und dritte Gleichung liefert

$$n\frac{dh'}{dx} = Fn^2 - FE$$

und da

$$\frac{dh'}{dx} = \frac{dh'}{dn}\cdot\frac{dn}{dx} = \frac{dh'}{dn}Ah'n$$

ist, so wird

$$A k' dk' = F dn - F E \frac{dn}{n^2},$$

oder integriert

$$k'^2 = \frac{2}{A}\left(Fn + \frac{FE}{n} + C\right). \tag{4}$$

Zur Bestimmung der Integrationskonstanten C ist zu bedenken, daß die Feldstärke in einem Abstand von der Kontaktplatte, in dem die Wirkung der Diffusion nicht mehr merkbar ist, gleich Null sein muß. Hier ist also die Zahl der positiven gleich der Zahl der negativen Ladung, demgemäß

$$n = \sqrt{\frac{q}{\alpha}} = \sqrt{E}. \tag{5}$$

Gl. (5) in Gl. (4) eingesetzt liefert

$$F\sqrt{E} + F\sqrt{E} + C = 0 \quad \text{oder}$$

$$C = -2F\sqrt{E} = -\frac{8\pi}{K}\sqrt{\frac{q}{\alpha}} \tag{6}$$

und Gl. (4) geht über in

$$\left\{\begin{array}{l} k'^2 = \dfrac{2F}{A}\dfrac{(n-\sqrt{E})^2}{n} \\ \text{oder} \\ k' = \pm\sqrt{\dfrac{2F}{A}\dfrac{(n-\sqrt{E})^2}{n}} = \pm\sqrt{\dfrac{8\pi}{KA}}\dfrac{n-\sqrt{E}}{\sqrt{n}}. \end{array}\right. \tag{7}$$

Da die Elektronen in der Nähe der Elektrode an diese vermöge der elektrischen Spiegelbildwirkung gezogen und damit absorbiert werden, so muß in der Schicht n immer kleiner oder gleich $\sqrt{E}$ sein. k' fällt aber mit der Richtung der positiven X-Achse zusammen, wenn $n < \sqrt{E}$ ist. In diesem Fall muß der ganze Ausdruck rechts positiv sein. Da aber $n - \sqrt{E}$ negativ ist, so gilt demnach das negative Vorzeichen oder es ist

$$k' = \sqrt{\frac{2F}{A}}\frac{\sqrt{E}-n}{\sqrt{n}}. \tag{8}$$

Führen wir Gl. (8) in (3) ein, so kommt

$$\frac{dn}{dx} = \sqrt{2AF}\sqrt{n}\,(\sqrt{E}-n).$$

Substitution von

$$\sqrt{n} = z, \quad \frac{dn}{\sqrt{n}} = 2\,dz$$

liefert

$$\sqrt{2\,A\,F\,dx} = \frac{2\,dz}{\sqrt{E} - z^2}. \tag{9}$$

Setzen wir noch $\sqrt{2\,A\,F}\sqrt[4]{E} = p$ und integrieren, so ist

$$px + a = \ln \frac{\sqrt[4]{E} + \sqrt{n}}{\sqrt[4]{E} - \sqrt{n}},$$

wo a eine Integrationskonstante ist, oder

$$e^{px+a} = \frac{\sqrt[4]{E} + \sqrt{n}}{\sqrt[4]{E} - \sqrt{n}}, \tag{10}$$

$$\sqrt{n} = \sqrt[4]{E}\,\frac{e^{px+a} - 1}{e^{px+a} + 1} = \sqrt[4]{E}\,Tg\,\frac{px + a}{2}, \tag{11}$$

$$n = \sqrt{E}\,Tg^2\,\frac{px + a}{2}. \tag{12}$$

Setze ich in Gl. (12) $x = 0$ und dividiere durch $\sqrt{E}$, so wird

$$\frac{n}{\sqrt{E}} = Tg^2\,\frac{a}{2} \text{ für } x = 0. \tag{12a}$$

$Tg^2\,a/2$ gibt mir also an, wie groß das Verhältnis der Konzentration der Elektronen an der Elektrode und der von der Diffusion unbeeinflußten Schicht ist.

Machen wir dagegen die bei der Ionisation in Gasen übliche Annahme, daß am Metall, also für $x = 0$ $n = 0$ ist, so ist Gl. (12) nur erfüllt, wenn $a = 0$ wird. Es gilt dann

$$n = \sqrt{E}\,Tg^2\,\frac{px}{2} \quad \text{bzw.} \quad \sqrt{n} = \sqrt[4]{E}\,Tg\,\frac{px}{2}. \tag{13a, 13b}$$

Diese Formel können wir benutzen, um zur Schätzung einer oberen Grenze der Beweglichkeiten von unseren Elektronen zu gelangen. Wir hatten in dem letzten Präparat aus der Unabhängigkeit des Widerstandes der mittleren Schicht von der Stromstärke geschlossen, daß wir uns im linearen Teil der Strombahn befinden. Da die Entfernung der der Elektrode am nächsten stehenden Sonde daselbst 0,0127 cm

beträgt, dürfen also in dieser Entfernung keine Ladungen mehr vorhanden sein, und n muß demnach seinen maximalen Wert $\sqrt{\frac{q}{a}} = \sqrt{E}$ erreicht haben. Zur Durchführung der Rechnung soll angenommen werden, daß für $x = 0{,}0127$ dieser Wert bis auf 1 Proz. erreicht ist. Wir haben also

$$\text{für } x = 0{,}0127 \quad n\,0{,}990\sqrt{E} \quad \text{bzw.} \quad \sqrt{n} = 0{,}995\sqrt[4]{E}.$$

Dieser Wert in Gl. (13b) eingesetzt, liefert für

$$p = \sqrt{2AF}\sqrt[4]{E} = \frac{6}{x}.$$

Aus Annahme II folgt für $A = \frac{k}{D}$, wenn n als Ladungsdichte (in elektrometrischen Einheiten) genommen wird, bei Zimmertemperatur der Wert 43. In $F = \frac{4\pi}{K}$ ist $K = 3 \cdot 1{,}11\ 10^{-12}$, wenn wir als Dielektrizitätskonstante schätzungsweise 3 annehmen. (Eine Bestimmung der Dielektrizitätskonstante habe ich in der Literatur nicht gefunden, PbJ_2 hat 2,35.)

Unter Zugrundelegung dieser Daten ergibt sich schließlich, wenn noch die Ladungsdichte auf Coulomb bezogen wird,

$$n = \sqrt{\frac{q}{a}} = 7 \cdot 10^{-9}.$$

Nach S. 482 war die Leitfähigkeit $\varkappa = k\,n = 2 \cdot 10^{-8}$. Also ist

$$k = \frac{\varkappa}{n} = 2{,}86\ \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \text{ für } \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}.$$

Als Vergleich zu dieser Zahl sei hinzugefügt, daß sich für die Elektronen in Silber nach der Elektronentheorie die Beweglichkeit k zu etwa 70 cm/sec berechnet, wenn man die Zahl der Elektronen mit der Atomzahl gleichsetzt.

Ob die gefundene kleinere Beweglichkeit etwa dem Umstand zuzuschreiben ist, daß ein Teil der Elektronen sich entgegen unserer Voraussetzung doch mit den Atomen verbindet und dadurch unbeweglich wird, so daß sich im Mittel eine kleinere Beweglichkeit ergeben muß, darüber kann vorläufig noch nichts ausgesagt werden. Auf einen Fehler in unserer Bestimmung, der durch die Grenzbedingung $n = 0$ für $x = 0$ hereingebracht wird, komme ich noch zurück.

Man kann sich noch die Frage vorlegen, wie man eine genauere Bestimmung der Schichtdicke erzielen kann, als es hier geschehen ist. Da es schwer halten dürfte, mit den Sonden wesentlich näher an die Elektrode heranzukommen, so müßte man versuchen, die variable Grenzschicht größer zu machen, um eventuell mit den Sonden in die Schicht selbst hineinzukommen. Dies ist dadurch möglich, daß man die Leitfähigkeit der Schicht verringert. Ich habe nach der Formel (13a) für verschiedene Werte von $\sqrt{\frac{q}{\alpha}} = \sqrt{E}$ die Abhängigkeit von n nach x ausgerechnet, für einige derselben ist sie aus der

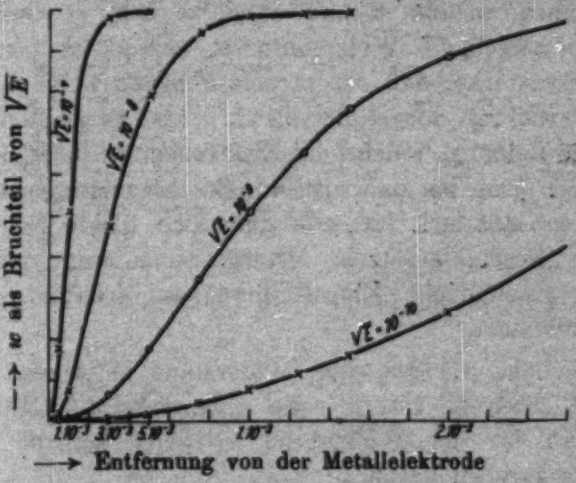


Fig. 18.

Fig. 13 zu entnehmen. Als Ordinaten sind die n in Bruchteilen von $\sqrt{E}$ aufgetragen, als Abszissen die Entfernungen von der Metallelektrode. Man sieht, daß bei einer Verringerung der Leitfähigkeit um 1 bis 2 Zehnerpotenzen die variable Schichtdicke so wesentlich zugenommen hat, daß die Möglichkeit gegeben ist, mit Hilfe von Sonden die Veränderung der Leitfähigkeit in der Schicht selbst angenähert festzustellen. Kleinere Leitfähigkeiten lassen sich durch geringere Lichtstärken zwar ohne weiteres erreichen, doch ist es für die Messung alsdann nötig, daß die Dunkelleitfähigkeit, wenigstens soweit es sich um elektrolytische handelt, um die gleiche

Größenordnung herabgedrückt wird, da sonst wegen der Übereinanderlagerung von beiden Effekten die Sondenmessung nichts mehr aussagen könnte. Es soll versucht werden, auf diesem Wege weiterzukommen.

Bei der Formel (13a) war im Anschluß an die Theorie der Elektrizitätsleitung in dichten Gasen die Voraussetzung gemacht worden, daß für $x = 0$ $n = 0$ ist. Diese Annahme kann jedoch nicht streng erfüllt sein, denn dann müßte ja wegen der Bedingung $pn = \frac{q}{\alpha} = \text{konst.}$ p an dieser Stelle unendlich werden, was nicht möglich ist. Letzteres sieht man auch, wenn man versucht, den Widerstand des Teiles der Schicht zu berechnen, in der n und damit $\varkappa$ bzw. w variabel ist. Dieser so berechnete Widerstand ist nur gültig für eine so kleine Stromstärke, daß der Stromdurchgang keine Änderung in der Verteilung von n hervorruft. Da wegen der großen Dichte die Reibung, welche die Elektronen bei ihrer Bewegung erfahren, so groß ist, daß nirgends Beschleunigungen auftreten können, so läßt sich für jede unendlich kleine Schicht das Ohmsche Gesetz ansetzen. Durch Summieren der hintereinander geschalteten Einzelwiderstände erhalten wir den Gesamtwiderstand.

Bezeichnen wir den spez. Widerstand im Abstande x von der Metallelektrode mit σ_x, die entsprechende Leitfähigkeit mit $\varkappa_x$, so ist der Widerstand w_x einer Schicht von der Länge dx gegeben durch

$$w_x = \frac{\sigma_x dx}{q} = \frac{1}{\varkappa_x}\frac{dx}{q} = \frac{1}{kq}\frac{dx}{n},$$

wo n_x die Dichte der negativen Ladung an der Stelle x ist.

Der Gesamtwiderstand W der betrachteten Schicht bei konstantem Querschnitt ist

$$(14)\quad W = \frac{1}{kq}\int_0^{x_1}\frac{dx}{n_x} = \frac{1}{k\sqrt{E}q}\int_{x=0}^{x=x_1}\frac{dx}{Tg^2\frac{px}{2}} = \frac{2}{k\sqrt{E}qp}\int_{z=0}^{z=z_1}\frac{dz}{Tg^2 z},$$

wenn $\frac{px}{2} = z$ gesetzt ist. Die Integration liefert

$$(15)\qquad \left\{\begin{aligned} W &= \frac{2}{k\sqrt{E}qp}\left[z-\frac{1}{Tg\,z}\right]_{z=0\;z=0}^{x=x_1\;z=z_1=\frac{px_1}{2}} \\ &= \frac{2}{qk\sqrt{E}p}\left(\frac{px_1}{2}-\frac{2}{Tg\,\frac{px_1}{2}}+\frac{1}{Tg\,0}\right). \end{aligned}\right.$$

Da $Tg\,0=0$, so wird der Ausdruck rechts und damit der Widerstand W unendlich, d. h. $n=0$ für $x=0$ ist unzulässig.

Führen wir die Integrationskonstante a in der Rechnung mit und setzen

$$\frac{px+a}{2}=z,\quad dx=\frac{2\,dz}{p},$$

so lautet die Integration

$$W=\frac{2}{k\sqrt{E}qp}\left[z-\frac{1}{Tg\,z}\right]_{z=0,\;z=\frac{a}{2}}^{x=x_1\;z=z_1=\frac{px_1+q}{2}}$$

$$=\frac{2}{k\sqrt{E}qp}\left(\frac{px_1+a}{2}-\frac{1}{Tg\,\frac{px_1+q}{2}}-\frac{a}{2}+\frac{1}{Tg\,\frac{a}{2}}\right)$$

oder

$$(16)\qquad W=\frac{2}{k\sqrt{E}qp}\left(\frac{px_1}{2}-\frac{1}{Tg\,\frac{px_1+q}{2}}+\frac{1}{Tg\,\frac{a}{2}}\right).$$

Da in dieser Gleichung sowohl $\sqrt{E}$ als a unbekannt sind, kann sie nicht zur Ermittelung einer der beiden Unbekannten dienen. Wohl aber kann man z. B. den nach der ersten Methode gefundenen Wert von $\sqrt{E}$ einführen und die Größe a bzw. die uns interessierende Größe $Tg^2\,a/2$ ausrechnen.

Die Ausführung der Rechnung liefert für $Tg^2\,a/2=0{,}145$, d. h. die Konzentration der Elektronen würde an der Elektrode etwa 15 Proz. der maximalen sein.

Dieses Resultat könnte wieder umgekehrt zur Verbesserung der ersten Methode verwendet werden usw., so daß man sich dem wahren Werte von $\sqrt{E}$ und damit der Beweglichkeit annähern könnte. Auf die Durchführung der Korrektionsrechnung soll hier verzichtet werden 1. wegen der geringen Genauigkeit

der Schichtdickenbestimmung, 2. weil der Widerstand W der Schicht nach den Voraussetzungen der Rechnung nur für unendlich schwachen Strom gilt. Daß auch der schwächste Strom meiner Messung diese Bedingung noch nicht ganz erfüllt, ersieht man daraus, daß auch für diesen der Widerstand an Anode und Kathode noch verschieden ist. Dies läßt erkennen, daß die im stromlosen Zustand bestehenden Symmetrieverhältnisse in der Verteilung von n schon gestört sein müssen. Da jedoch die Bestimmung der Grenzkonzentration für das ganze Verhalten der Substanz gegenüber dem Stromübergang von ganz erheblicher Bedeutung ist, muß bei späteren experimentellen Untersuchungen eine genauere Bestimmung angestrebt werden.

Es soll noch versucht werden, einen qualitativen Einblick über die Änderung der Verteilung der Elektronendichte, die ein äußeres Feld hervorruft, zu gewinnen. Legen wir an das Präparat eine Spannung an, so wird sie sich im ersten Moment so verteilen, daß die elektrische Feldstärke an jeder Stelle gegeben ist durch: $h = i\sigma = \frac{i}{kn}$, wo i die Stromdichte — positiv in Richtung x — bedeutet. h ist positiv in Richtung von i. n ist in der variablen Schicht eine Funktion von x, daher wird

$$\frac{dh}{dx} = \frac{i}{k}\frac{d}{dx}\left(\frac{1}{n}\right) = \frac{4\pi}{K}(p' - n'),$$

wo unter p' und n' die durch den Strom verursachte Ladung zu verstehen ist.

An Stellen, wo n mit x wächst, ist $\frac{d}{dx}\frac{1}{n}$ negativ, demnach $p' - n'$ negativ, d. h. wir bekommen eine negative Ladung oder eine Anhäufung von Elektronen. Dies ist der Fall an der Anodenseite. Umgekehrt liegen die Verhältnisse an der Kathodenseite; hier muß eine Anhäufung von positiver Elektrizität vorhanden sein. Wenn nun auch die Ladungen wegen der Bedingung $pn = \frac{q}{a}$ sowie wegen der mit der Verteilungsänderung von n bedingten Änderung der Diffusion nicht voll zur Wirkung kommen können, so ist es doch unmöglich, daß jene sekundären Effekte auf das Vorzeichen der Ladungen einen Einfluß haben könnten.

Wir müssen also an der Anodenseite eine von der Stromdichte abhängige negative Ladung und damit eine Widerstandsverminderung, an der Kathodenseite eine positive Ladung und wegen der damit verbundenen Verringerung der Elektronen wegen $pn = C$) eine mit der Stromdichte steigende Widerstandsvermehrung erwarten.

Wie steht es nun mit dem experimentellen Befund? An der Kathodenseite finden wir die volle Bestätigung unserer Schlüsse, nämlich ein starkes Anwachsen des Widerstandes mit der Stromdichte. Es erklärt sich auch die zunächst geringe, aber mit wachsender Spannung zunehmende unipolare Leitung an den Präparaten aus den bei der Herstellung schwer zu umgehenden verschieden großen Kontaktflächen an den Elektroden. Es ist dann je nach der Stromrichtung die Kathodenstromdichte und damit der spez. Widerstand verschieden. Es müssen also immer bei elektronisch schlechtleitenden Körpern unipolare, mit der Stromstärke sich ändernde Effekte auftreten, wenn die Elektroden nicht völlig gleichwertig sind. Derartige Effekte sind schon vor langer Zeit von Braun[1]) am Selen entdeckt worden und heute bei den Kontaktdedektoren allgemein benutzt.

Beim ersten Anblick der Potentialverteilungskurven der Fig. 11 sieht es auch so aus, als ob die Resultate an der Anodenseite ebenfalls eine Bestätigung der Überlegungen lieferten. Aber die Tab. VIII zeigt, daß auch hier eine, wenn auch wesentlich kleinere Zunahme des Widerstandes vorhanden ist. Eine völlige Klärung dieses Befundes (ein Beobachtungsfehler ist, wie wiederholte hier nicht mitgeteilte Messungen ergaben, ausgeschlossen) ist noch nicht erfolgt. Doch kann das Folgende wahrscheinlich den Fingerzeig geben, in welcher Richtung die Erklärung zu suchen ist.

Wir haben bisher bei unseren theoretischen Ableitungen lediglich die Schicht selbst ins Auge gefaßt und willkürliche Grenzbedingungen (z. B. $n = 0$ für $x = 0$) gefordert. Betrachten wir jedoch zunächst die Metallelektrode, angrenzend z. B. an Vakuum, so ist dieser nach Debye[1]) eine Elektronenwolke

1) F. Braun, Pogg. Ann. 153. S. 556. 1874; Wied. Ann. 1. S. 95. 1877.
2) P. Debye, Ann. d. Phys. 33. S. 441. 1910.

vorgelagert, deren Dichte proportional $e^{\frac{e^2}{4z}\frac{1}{kT}}$ (e im Exponenten bedeutet die Elektronenladung, z den Abstand von der Metalloberfläche) ist. Im Vakuum ist für $z = 1{,}4\ 10^{-4}$ cm die Elektronendichte auf 1 Proz. der im Metall vorhandenen gesunken, in einem festen angrenzenden Isolator dürfte trotz der höheren Dielektrizitätskonstante, wegen der mit der hohen Dichte verbundenen Reibung, diese Elektronenwolkenschichtdicke geringer sein. Ist die angrenzende Schicht nicht ein voller Isolator, sondern ein elektronisch schlecht leitender Körper, so werden Teile der variablen Schicht und Elektronenwolke sich teilweise überdecken. Die Kurven der beistehenden Fig. 14 sollen das

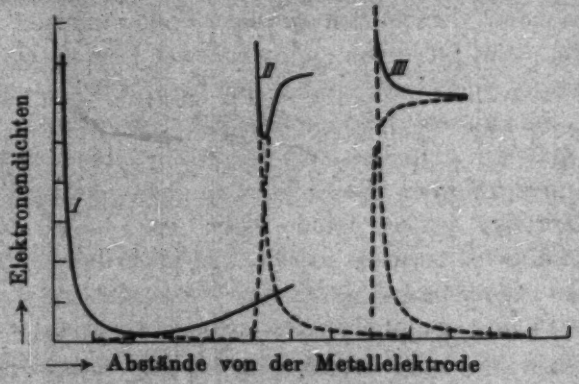


Fig. 14.

Resultat dieser Übereinanderlagerung versinnbildlichen. Und zwar betrifft I sehr schlecht leitende, II schlecht leitende, III weniger schlecht leitende Körper. Die Ordinaten, welche die Zahl der Elektronen darstellen, haben hierbei einen von I bis III steigenden Wert. Beim Stromdurchgang würden auf dem auf- und absteigenden Ast der Kurven Ladungen verschiedenen Vorzeichens auftreten, wodurch je nach der Neigung der Aste die Gesamtwirkung auf den Widerstand modifiziert werden kann. Dazu kommt, daß das Minimum der Elektronendichte etwas verschoben und in seiner absoluten Größe geändert wird. Kurve III wird bei Stromdurchgang ein ganz anderes Resultat zeitigen als unser untersuchter Fall, hier muß der Widerstand an der Kathode abnehmen, an der Anode nur ganz minimal sich ändern, d. h. bei zunehmendem Strom muß

der Gesamtwiderstand abnehmen, eine Erscheinung, die man bei Selen in normalen Schichtdicken, sowie bei vielen schlechtleitenden Substanzen wahrnimmt. Voraussetzung für die Widerstandszunahme bei Stromdurchgang ist also ein Minimum der Elektronendichte in Nähe der Elektroden.

Dieser Punkt ist auch wichtig für die Möglichkeit eines Sättigungsstromes. Wir haben ja gesehen, daß ein dauernder Stromdurchgang mit den Bedingungen $n = 0$ für $x = 0$ nicht verträglich ist. Die mögliche Stromstärke ist vielmehr gegeben durch die Zahl der Elektronen, welche das Elektrodenbereich verlassen können, also gewissermaßen bedingt durch eine Art Richardsoneffekt, der aber von der Zerfallsgeschwindigkeit der Atome im Bereich der Spiegelbildwirkung abhängig ist.

Zusammenfassung der Resultate.

Für die durch das Licht bedingte Leitfähigkeit von HgJ_2 haben sich folgende Gesetzmäßigkeiten feststellen lassen:

1. Beim Stromdurchgang nimmt die Leitfähigkeit mit wachsender Stromstärke immer mehr ab, so daß die Stromspannungskurve dasselbe Bild bietet, wie wir es bei dichten Gasen mit der Annäherung an den Sättigungsstrom erhalten.

2. Wird die Leitfähigkeit an den beiden Elektroden durch verschieden starke Belichtung verschieden gemacht, so erhält man starke, mit wachsender angelegter Spannung steigende unipolare Leitung.

3. Aus dem Zusammenhang der Stromstärke mit der Stromrichtung und dem Verhältnis der Leitfähigkeit an der Anode und Kathode folgt, daß der Strom im wesentlichen von negativen Teilchen (Elektronen) getragen wird.

4. Sondenmessungen erlaubten im großen den Potentialverlauf in der Schicht festzustellen. Aus diesem folgt

5. daß sowohl an der Kathode als an der Anode ein Übergangswiderstand zwischen Schicht und Elektrode besteht; der Kathodenwiderstand wächst stark, der Anodenwiderstand weniger stark mit der Stromdichte;

6. daß die geringe Dunkelleitfähigkeit hauptsächlich elektrolytischer Natur (vielleicht aus Verunreinigungen) ist.

7. Theoretisch ist gezeigt, daß nach den Annahmen der Elektronentheorie bei Berücksichtigung der Diffusion an der

Grenzschicht Metall–schlechter Leiter in dem letzteren eine Zone vorhanden sein muß, die einen höheren Widerstand als die von Diffusion freie Schicht, also einen sogenannten Übergangswiderstand darbietet.

8. Aus der Dicke dieser Grenzschicht ließ sich durch Vergleich mit dem experimentellen Befund schließen, daß die Beweglichkeit der Elektronen in dem HgJ_2 etwa 2,9 cm/sec für Volt/cm sein muß.

9. Nach Überlegungen mehr qualitativen Charakters muß der Übergangswiderstand an der Kathode mit wachsender Stromdichte ansteigen, ein Resultat, das das Experiment bestätigt hat. Das Verhalten an der Anode bedarf noch weiterer Klärung.

10. Es ist darauf hingewiesen worden, daß wegen der Abhängigkeit des Schichtwiderstandes von der Stromdichte bei verschieden großen Elektroden unipolare Effekte auftreten müssen (Kontaktdedektoren usw.).

Leipzig, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 19. Dezember 1921.

3. *Übernahme von photometrischen Registrierungen durch das Physikalische Institut der Universität Hamburg.*

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft hat Mittel zur Verfügung gestellt, um im Physikalischen Institut der Hamburgischen Universität mit registrierenden Mikrophotometern[1]) unentgeltlich für die deutsche Wissenschaft photographisch-photometrische Registrierungen ausführen zu können. Die Ausführung solcher Registrierungen für wissenschaftliche Zwecke ist kostenlos. Für wissenschaftliche Untersuchungen, für die Technik wird für jede angefertigte Registrierplatte ein Preis berechnet, der etwa das Dreifache des jeweiligen Preises der käuflichen Platte ist.

Für die Registrierungen stehen zwei Neukonstruktionen des obengenannten Instruments zur Verfügung und zwar:

1. ein großes Präzisions-Registrier-Mikrophotometer[2]) mit den Übersetzungsverhältnissen 1 : 7,786 und 1 . 46,60, welches sich besonders zur Photometrierung schmaler Objekte, z. B. Spektrallinien, Interferenzerscheinungen usw. eignet;

2. ein photometrisch-registrierender Komparator[3]) mit dem Übersetzungsverhältnis 1 : 1 für diffusere Objekte, z. B. Röntgenspektrogramme, Debye-Scherrer-Ringe, Absorptionsspektren von Farbstoffen usw.

Bei den mit dem erstgenannten Instrument erhaltenen Registrierplatten können die Längenabstände durch Division mit 7,786 bzw. 46,60 auf die Längenabstände der Objekte auf der Originalplatte umgerechnet werden, doch ist dabei zu beachten, daß die Werte 7,786 bzw. 46,60 nur Mittelwerte sind, während streng genommen, infolge der gewählten optischen An-

1) P. P. Koch, Ann. d. Phys. 39. S. 705. 1912.
2) F. Goos, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 41. S. 313. 1921.
3) F. Goos, Physik. Zeitschr. 22. S. 648. 1921.

ordnung, die Übersetzungsverhältnisse nach dem Rande der Platte zu größer werden. Die Fehler aber, die man begeht, wenn man mit diesen Mittelwerten rechnet, betragen, auf die Originalplatte bezogen, für die 7,8fache Übersetzung im Maximum 2,5 μ, im Durchschnitt 1,1 μ, für die 46fache Übersetzung im Maximum 0,4 μ, im Durchschnitt 0,2 μ, vorausgesetzt, daß man die äußersten Randzonen der Registrierplatte in Breite von 1 cm außer acht läßt. Sollen Längenmessungen höchster Präzision — der Apparat erlaubt solche auf 0,1 μ genau auszuführen — gemacht werden, so werden in jedem einzelnen Falle genaue Korrektionswerte für das Übersetzungsverhältnis auf Wunsch mitgeteilt.

Was die Wahl dieser beiden Übersetzungsverhältnisse anbetrifft, so ist dafür nicht nur die Art der betreffenden Objekte maßgebend, sondern aus ökonomischen Gründen auch die Länge der auszuphotometrierenden Strecken, da ja bei Benutzung der 46fachen Übersetzung nur $2^1/_2$ mm der Originalplatte auf der 12 cm langen Registrierplatte zur Abbildung kommen, also z. B. ein Spektrum von 60 mm Länge 24 Registrierplatten erfordert, während mit der 7,8fachen Übersetzung nur vier Platten notwendig wären.

Besonders zu betonen ist noch, daß für Registrierungen mit diesem Apparat wegen der Dimensionen des Plattentisches die Größe der einzusendenden Platten in der Registrierrichtung 12 cm nicht überschreiten darf, während in der Querrichtung der Abstand der Objekte von beiden Rändern der Platte nicht größer als 6 cm sein darf. Größere Platten müssen also von den Einsendern vorher entsprechend zerschnitten werden.

Bei dem unter 2. genannten Registrierkomparator ist das Übersetzungsverhältnis streng konstant und zwar 1:1. Auf dem Schlitten dieses Apparates können Originalplatten bis zu 13 × 18 cm Größe aufgelegt werden, und eine Strecke von 18 cm Länge ohne abzusetzen auf einer Registrierplatte von ebenfalls 18 cm Länge registriert werden.

Allgemein wird gebeten, bei Einsendung von Platten folgendes zu beachten:

A. Bezeichnet man mit I die Intensität des auf die Platte einfallenden Lichtes, mit E die Intensität des durch die geschwärzte Stelle durchgegangenen Lichtes, und nennt man den

Ausdruck $S = \log I - \log E$ die Schwärzung der betreffenden Stelle, bezeichnet man ferner mit

S_0 die Schleierschwärzung, mit

S_1 die geringste Schwärzung, deren Photometrierung gewünscht wird, mit

S_2 die größte Schwärzung, deren Photometrierung gewünscht wird,

so soll möglichst sein

1. $S_2 - S_1$ nicht größer als 1,6,
2. $S_1 - S_0$ nicht kleiner als 0,1,
3. S_0 möglichst klein.

B. Auf den Platten müssen diejenigen Strecken, die ausphotometriert werden sollen, genau durch Marken, etwa Pfeile oder dergleichen gekennzeichnet sein; eventuell im Objekt anzubringende Orientierungsmarken müssen ebenfalls vom Einsender angebracht sein, so daß sich die hier zu leistende Arbeit lediglich auf das Durchphotometrieren beschränkt.

C. Sollen längere auf ein und derselben Platte befindliche Spektren, die mehrere Registrierplatten erfordern, photometriert werden, so ist anzugeben, ob die einzelnen Registrierplatten streng photometrisch miteinander vergleichbar sein sollen, oder ob jede Registrierplatte für sich unabhängig benutzt werden soll.

Selbstverständlich können Objekte auf verschiedenen Originalplatten nicht ohne weiteres aufeinander bezogen werden. Näheres über die Arbeitsmethoden der photographischen Photometrie findet sich bei J. Hartmann, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 19. S. 97. 1899 und bei P. P. Koch, Ann. d. Phys. 30. S. 841. 1909. Sollen die auf einer Platte befindlichen Objekte aus irgendwelchen Gründen teils mit dem Komparator, teils mit dem großen Präzisionsregistrierphotometer registriert werden, so müssen entweder besondere Intensitätsmarken vorhanden sein, oder aber in den Objekten selbst bestimmte Stellen angegeben werden, die, als Intensitätsmarken dienend, sowohl beim Registrieren mit dem einen wie mit dem anderen Instrument mit registriert werden und den photometrischen Anschluß vermitteln.

D. Die Registrierplatten, welche von hier zur Ablieferung gelangen, tragen rechts am oberen Plattenrande (Schicht nach vorne) bei Photometrierung mit dem großen Präzisionsphoto-

meter die Bezeichnung *K. G.* mit angefügter Nummer, bei Photometrierung mit dem Komparator die Bezeichnung *C.* mit angefügter Nummer; außerdem noch einige Zeichen, deren Bedeutung die beigefügte Fig. 1 erläutert.

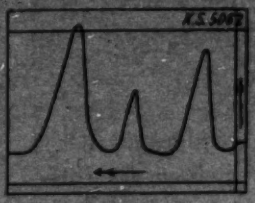


Fig. 1.

Der Pfeil ↑ zeigt wachsende Schwärzung an, der Pfeil ←← zeigt die Registrierrichtung an. Die zwei horizontalen hellen Linien oben und unten sind Nullmarken für die photometrischen Werte, die vertikale helle Linie am rechten Plattenrande ist Nullmarke für Längenmessungen.

E. Die Erledigung der Registrierarbeiten erfolgt schnellstens in Reihenfolge der Eingänge. Doch behält sich das Institut vor, bei sehr umfangreichen Einsendungen eventuell eine Zwischenschaltung kleinerer Arbeiten eintreten zu lassen.

Berlin und Hamburg, im Dezember 1921.

Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft. E. V.

Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 10. Januar 1922.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Arthur Pfeiffer, Wetzlar

Werkstätten für Präzisionsmechanik und Optik, gegr. 1890.

Spezialfabrik von Luftpumpen zu Demonstrationen

und für wissenschaftliche Zwecke.

Rotierende Quecksilber-Hochvakuum-Pumpen

System Pfeiffer, D.R.P. **System Gaede, D.R.P. angemeldet**

Hochvakuum-Apparate zur Demonstration und zu wissenschaftlichen Untersuchungen.

Bonkonstruktionen nach Angabe.

Vakuummeter u. Reiff, mit direkter Ablesung, D.R.P. angemeldet.

Geryk-Öl-Luftpumpen, D.R.P. Rotierende Öl-Luftpumpen, D.R.P.

Alle Arten von Luftpumpen:

Trockene rotierende Luftpumpen,

Trockene Schieberluftpumpen,

Quecksilberluftpumpen aller Systeme,

Kompressionsluftpumpen.

Eigene Spezial-Fabrikation von Funkeninduktoren von 4–1000 m/m Funkenlänge

Eingetragene

Fabrik-Marke

Induktoren mit Demonstrationsschaltung.

Alle Nebenapparate.

Listen auf Verlangen!

1921. № 24.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 66.

1. *Ein Bandenabsorptionsspektrum des Wassers bei Wellenlängen von mehreren Dezimetern;* von *Richard Weichmann.*

Inhaltsübersicht: A. Die Debyesche Theorie über die hohe Dielektrizitätskonstante vieler Flüssigkeiten. — B. Die Dispersion und Absorption des Wassers für elektrische Wellen im Bereich von $\lambda = 64$ cm bis $\lambda = 27$ cm. I. Die Versuchsanordnungen: 1. Die Lecherschen Drähte und die Plattenbrücken; 2. Das Thermokreuz; 3. Das Galvanometer; 4. Die Erreger und ihre Bereiche; 5. Die Oszillatorenhalter und die Schwingungskreise. II. Die Messungen in Luft: 1. Die Brückenverkürzungen; 2. Die Aufnahme der Resonanzkurven; 3. Die Formeln zur Auswertung der Messungen in Luft; 4. Die Dekremente. III. Die Messungen in Wasser: 1. Die Methode; 2. Die Formeln zur Auswertung der Messungen in Wasser; 3. Der Brechungsexponent; 4. Der Absorptionsindex. IV. Stellung der Resultate zu denen von Rückert und Rukop. — C. Zusammenfassung der Resultate und Ausblick auf weitere Fragen.

A. Die letzten Arbeiten über die Brechung und Absorption des Wassers für elektrische Wellen umfassen den Bereich von $\lambda = 250$ cm bis $\lambda = 0{,}3$ cm. Es liegen für dieses Gebiet des elektromagnetischen Spektrums des Wassers, von zahlreichen, älteren Arbeiten abgesehen, Untersuchungen von Rukop[1], Rückert[2], Eckert[3] und Möbius[4] vor. Obwohl alle vier Autoren mit großer Exaktheit gearbeitet haben, lassen sich doch ihre Meßresultate nicht widerspruchslos aneinander reihen. Über diese Unstimmigkeiten soll diese und werden hoffentlich weitere Arbeiten Aufschluß geben. Denn die neueste Debyesche[5] Theorie über die hohe Dielektrizitätskonstante vieler

1) H. Rukop, Ann. d. Phys. 42. S. 489. 1913.
2) E. Rückert, Greifswalder Dissertation 1913.
3) F. Eckert, Berliner Dissertation 1913.
4) W. Möbius, Ann. d. Phys. 62. S. 293. 1920.
5) P. Debye, Physik. Zeitschr. 13. S. 97. 1912.

Flüssigkeiten drängt zur genauen Kenntnis ihrer Dispersion und Absorption. Nach Debye kann die hohe Dielektrizitätskonstante vieler Flüssigkeiten nur zum Teil auf Elektronen und Ionen zurückgeführt werden, die um ihre festen Gleichgewichtslagen schwingen. Ein erheblicher Beitrag zur Dielektrizitätskonstante solcher Flüssigkeiten wird durch die Drehung der Moleküle geliefert, die sich als elektrische Dipole mit den Achsen ihres elektrischen Moments in Richtung der Kraftlinien einzustellen suchen. Diese Einstellung erfolgt aber nicht momentan, sondern bedarf zur Erreichung des stationären Mittelwertes einer zwar kleinen, aber doch endlichen Zeit. Diese Zeit ist nach Debye groß genug, daß erst im Gebiete der Hertzschen Wellen ein stärkerer Einfluß der molekularen Dipole auf die beobachtete Dielektrizitätskonstante zu erwarten ist. Aus der Dispersionskurve erhält man also einen Aufschluß über die Dauer der molekularen Eigenschwingungen der Körper und deren Dämpfungsverhältnisse. Die Dispersion kann daher zur Kenntnis von spezifischen Eigenschaften der Körper ausgezeichnet benutzt werden, ebenso, wie die Beobachtungen über die Absorption, die spektralanalytischen Untersuchungen der Körper bei niederen Temperaturen ersetzen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Grenzgebiet der Rukop- und Rückertschen Messungen und umfaßt nahezu das Rukopsche Gebiet unter Hinzunahme der erforderlichen Absorptionsmessungen. Sie zeigt weiter den Weg, wie man den Anschluß bis an die Eckertschen Messungen mit Hilfe der Drahtwellen erreichen kann, und wie sich dabei die Fehlergrenze auf ein Minimum beschränken läßt.

Die Versuchsanordnungen.

B. I. 1. Die große Verwirrung in den bisher vorliegenden, mannigfachen Meßresultaten im elektromagnetischen Spektrum des Wassers warnt vor einer Überschätzung der Meßgenauigkeit und fordert eine außerordentlich zuverlässig arbeitende Apparatur. Zur Messung der Dispersion und Absorption des Wassers wurde die Methode der Drahtwellen angewandt, wie sie auch von Rukop und Rückert benutzt wurde. Diese von Drude ausgebildete Methode hat den wesentlichen Vorteil,

daß sich bei ihr durch das Verhältnis der Wellenlänge in Luft zu der in der betreffenden Substanz der Brechungsexponent direkt ergibt, ohne quantitative Intensitätsmessungen erforderlich zu machen. Wenn auch die Versuchsanordnung der vorliegenden Arbeit sich im wesentlichen auf die Rukopschen und Rückertschen Anordnungen stützte, so wurde sie doch im Verlauf vieler Vorversuche derartig modifiziert, daß eine genaue Beschreibung der endgültigen Form hier zweckmäßig erscheint. Es wurde vor allem darauf gesehen, die Fehlergrenze in der Längenbestimmung der λ — Werte auf ein Minimum zu beschränken, um so eine Bestimmung des Brechungsexponenten zu ermöglichen, die an Genauigkeit den optischen Methoden nahe kommt. Es wurden zwei Apparaturen benutzt, die sich nur in ihren Dimensionen unterscheiden. Die Figg. 1, 2 zeigen die Apparatur, wie sie für die Messungen von $\lambda = 37$ cm an abwärts benutzt wurde. Die Lecherschen Drähte (L_1, L_2) durchsetzen ein festes Holzgestell in seiner ganzen Länge. Eine Spannvorrichtung (Sp) ermöglicht es, sie bis zum hellen Tönen zu bringen. Die Spannschraube wird durch eine Gegenmutter (M) fest gegen den Holzrahmen gepreßt, so daß ein seitliches Ausweichen der Drähte und damit eine Änderung der Kapazität und Selbstinduktion ausgeschlossen ist. Die Lecherschen Drähte wurden aus ausgeglühtem Kupferdraht bis zu einer Dicke von 1,65 mm frisch gezogen und dürfen keine Unebenheiten zeigen. Sie verlaufen, durch zwei Metallklötze (K_1, K_2) gehalten, in einem Achsenabstand von 7 mm vertikal parallel.

Begrenzt wurden sie durch zwei exakt gearbeitete, verschiebbare, polierte Plattenbrücken von 2,5 cm Durchmesser. Zwecks Erreichung eines stetigen, guten Kontakts wurde ihnen folgende Form gegeben (Fig. 3).

Die Brücken (P_1, P_2) bestehen aus zwei kreisförmigen, plangedrehten und polierten Platten. Zwei horizontale Bohrungen dienen zur Aufnahme der kleinen Druckbolzen (a), die durch die Druckfedern (b), von Gegenschrauben (c) gehalten, gegen die die Brücken durchsetzenden Lecherschen Drähte (L_1, L_2) drücken. So wird erreicht, daß jederzeit, bei und nach jeder Verschiebung der Platten ein einwandfreier, stetiger Kontakt vorhanden ist. Um eine gleichmäßige, horizontale

Verschiebung der Brücken zu ermöglichen, um also das lästige „Ecken“ zu vermeiden, sind zwei Führungen (F_1, F_2) angebracht. F_2 trägt zwei seitliche Arme zur Aufnahme der Führungsglas-

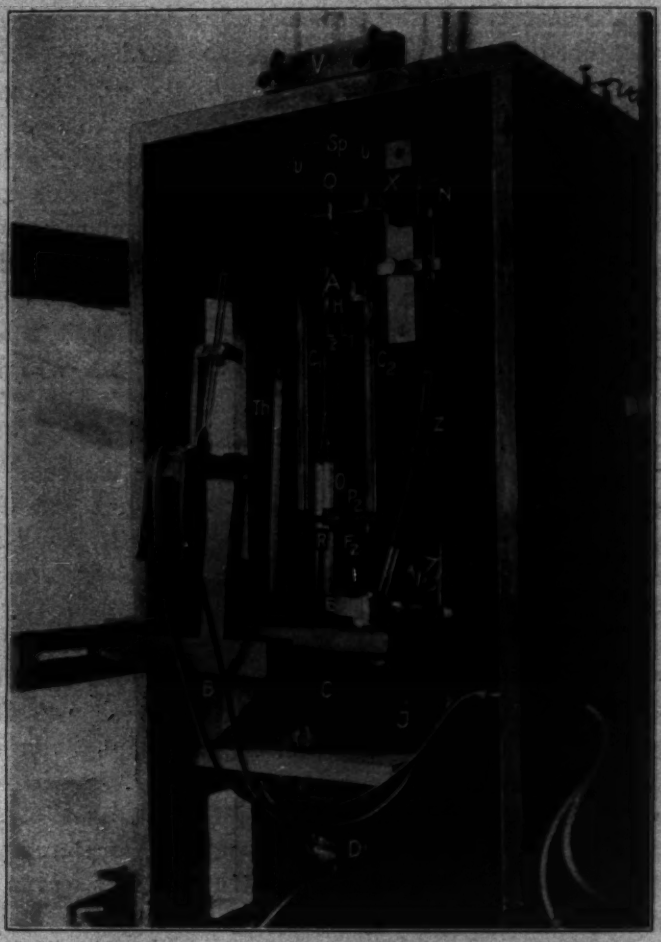


Fig. 1. Das Lechersche System mit den Feinverstellungen und dem Meßgefäß.

stäbe (G_1, G_2), die ihrerseits noch zwei metallene, federnde Gleithülsen (U_1, U_2) durchsetzen, die das feste Holzgestell trägt. Die Glasstäbe werden an ihren oberen Enden durch einen Bügel (W) zusammengehalten. Der Glasstab (G_2) trägt eine Präzisionsmensur, auf die sich durch ein Mikrometerschrauben-

system ein Nonius einspielen läßt. Durch die beiden Glasstäbe und ein weiteres Mikrometerschraubensystem (V) läßt sich die untere Brücke um 0,01 mm verschieben und ihre je-

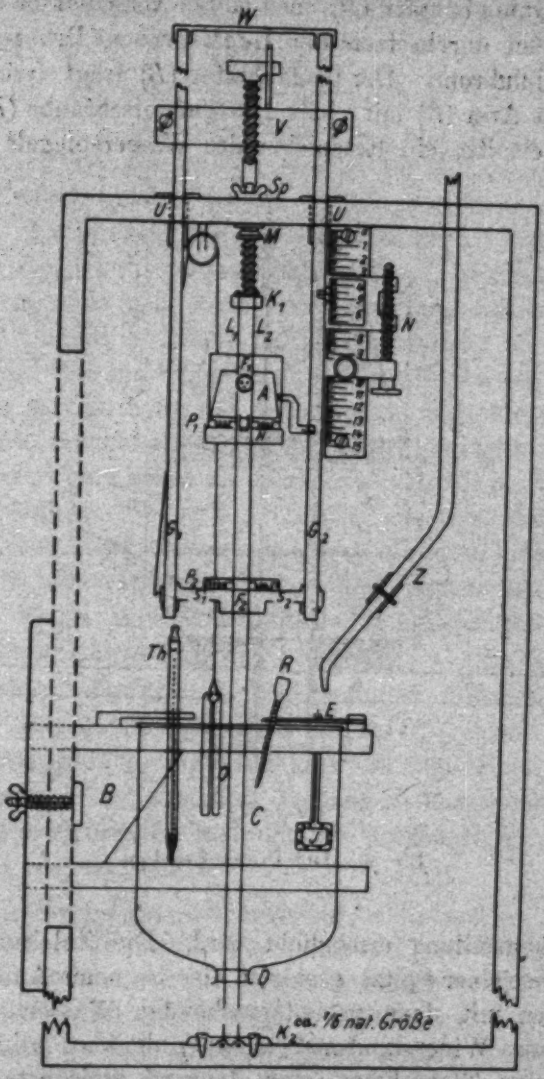


Fig. 2. Die schematische Zeichnung des Lecherschen Systems.

weilige Stellung durch eine Ablesevorrichtung (N) mit Lupe (Q) und Beleuchtungsvorrichtung (X) auf einem Präzisionsmaßstab nachprüfen.

Zur Aufnahme des zu untersuchenden Wassers befindet sich in dem vertikal verschiebbaren Gefäßhalter (Fig. 1, 2 *B*) ein verhältnismäßig weites Glasgefäß (*C*), das durch einen eingekitteten Gummistopfen (*D*) nach unten verschlossen ist. Den Gummistopfen durchsetzen die Lecherschen Drähte (L_1, L_2) und ein Abflußrohr. Der Gefäßhalter (*B*) trägt ferner einen beweglichen Arm (*E*) mit einer Hartgummischraube (*K*), durch deren Nickelspitze ein Einspielen des Wasserspiegels in Höhe

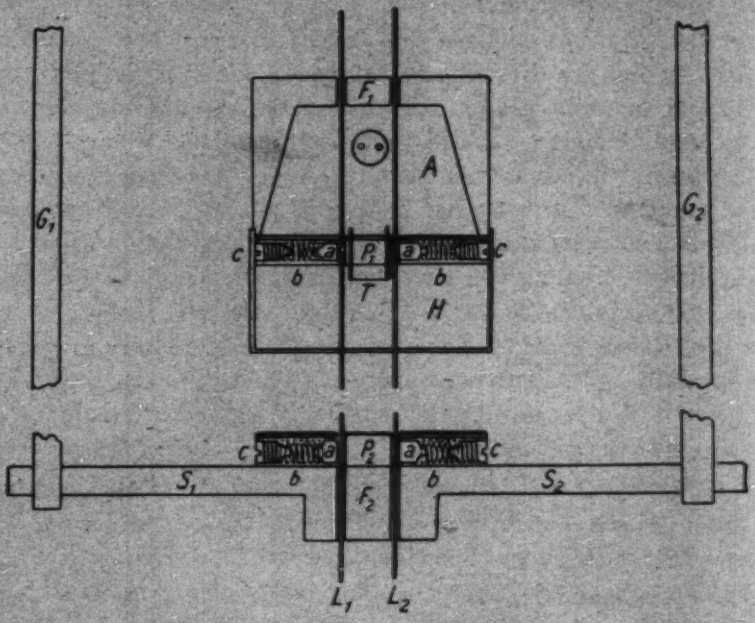


Fig. 8. Die Plattenbrücken.

der Brückenstellung ermöglicht wird. Die Zuleitung (*Z*) mit fein ausgezogener Spitze gestattet eine bequeme Auffüllung des Meßgefäßes mit dem zu untersuchenden Wasser. Ein nach unten offenes Widerstandsmeßgefäß (*J*), dessen Platinelektroden durch kleine Glasrahmen eine dauernd gesicherte Form gegeben wurde, dient der Feststellung der Leitfähigkeit, ein Thermometer mit 0,1° Einteilung dem Ablesen der Temperatur des zu untersuchenden Wassers. Zwei Senkstäbe (*O*) von demselben Material und Durchmesser der Glasstäbe (G_1, G_2) be-

wegen sich automatisch, an einem Faden aufgehängt, der an der unteren Brücke befestigt ist und über eine Rolle läuft, im umgekehrten Sinne der Brücke (P_2). Sie tarieren die Wasserspiegelverschiebungen aus, die durch das Heben oder Senken der Stäbe (G_1, G_2) bedingt sind.

2. Als Indikator liegt ein empfindliches Thermokreuz (Fig. 3 *T*), eine Kombination von 0,015 mm dicken Eisen- und Konstantandraht zur oberen Brücke im Nebenschluß und ist auf vier Messingstäbchen von 0,25 mm Höhe in Kreuzform verlötet. Es besitzt eine Spannbreite von 3 mm und liegt zwischen den Lecherschen Drähten L_1, L_2, mit diesen äußerst schwach induktiv gekoppelt. Die Koppelung darf nur eine sehr lose sein, damit *T* selbst nur verschwindend wenig Energie verbraucht. Man muß dies als unbedingte Forderung hinnehmen, um somit die Methode der Drahtwellen auch für Absorptionsmessungen brauchbar zu machen. Andererseits wurde dem Thermokreuz eine große Empfindlichkeit durch die Verwendung der sehr dünnen Co- und Fe-Drähte gegeben, deren Schleife in dem Kreuz unter der Lupe mit einer winzigen, kugelförmigen[1]) Kontaktlötstelle versehen wurde. Das Thermokreuz wird durch eine mit Watte gefüllte Papphülle (*H*) gegen äußere Temperatureinflüsse geschützt.

Oberhalb der Brücke (P_1) befindet sich eine Messingkapsel (*A*), die gleichzeitig als Führung (F_1) dient. *A* verhütet den Zutritt fremder Schwingungen zu den Zuleitungen des Galvanometers, die außerdem noch in Bleikabel isoliert verlegt waren. Der ganze Kreis Indikator-Galvanometer war somit metallisch abgeschirmt.

3. Als Meßinstrument wurde ein Doppelpanzergalvanometer nach Dubois-Rubens[2]) mit einem inneren Widerstand von (52 + 53) = 105 Ohm und einer Empfindlichkeit von $2{,}5 \times 10^{-9}$ Amp. bei 2 m Skalenabstand verwandt. Das Instrument wurde sehr gut astasiert, so daß die Schwingungsdauer 8 Sekunden betrug

1) O. Knopp, Mitteil. d. Phys. Versuchsstation Halle-Cröllwitz 15. S. 15.

2) Dubois-Rubens, Zeitschrift für Instrumentenkunde 20. S. 65. 1900.

und es wurde nur wenig gedämpft benutzt. Um die Funkenstrecke nicht allzu lange belasten zu müssen und um eine dadurch unvermeidliche Erwärmung auszuschließen, wurde ballistisch beobachtet. Obwohl das Trägheitsmoment des Gehänges durch einen etwas breiteren Spiegel erhöht wurde, zeigte sich, daß der Ausschlag der Stromstärke nicht ganz proportional

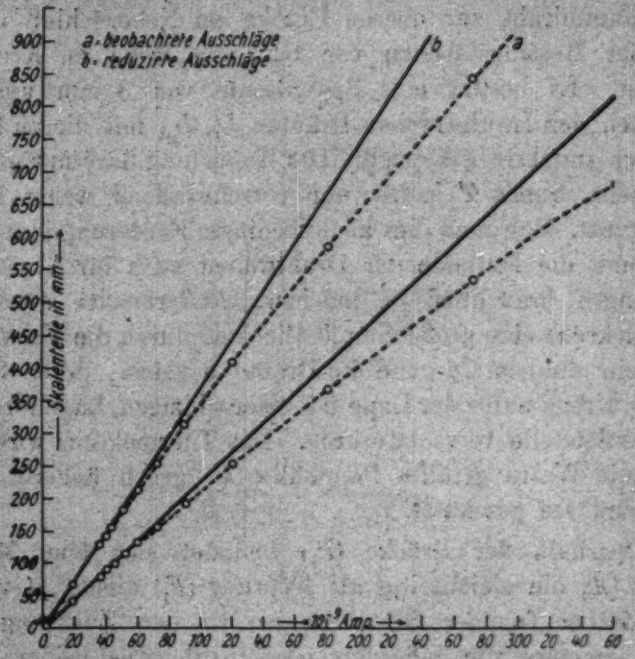


Fig. 4. Die Eichkurve des Galvanometers

war. Daher wurde der ballistische Reduktionsfaktor bestimmt und die Galvanometerausschläge entsprechend korrigiert.

Da im allgemeinen mit großen Ausschlägen gearbeitet wurde, war die durch oben bedingte Korrektion unerläßlich.

Fig. 4 gibt graphisch einen Überblick und gestattet für jeden abgelesenen Ausschlag den wirklichen durch Interpolation zu finden. In der Abszisse sind die Stromstärken $\times 10^{-9}$, in der Ordinate die Galvanometerausschläge in Skalenteilen (mm) aufgetragen, die Kurve a gibt die beobachteten, b die reduzierten Werte an.

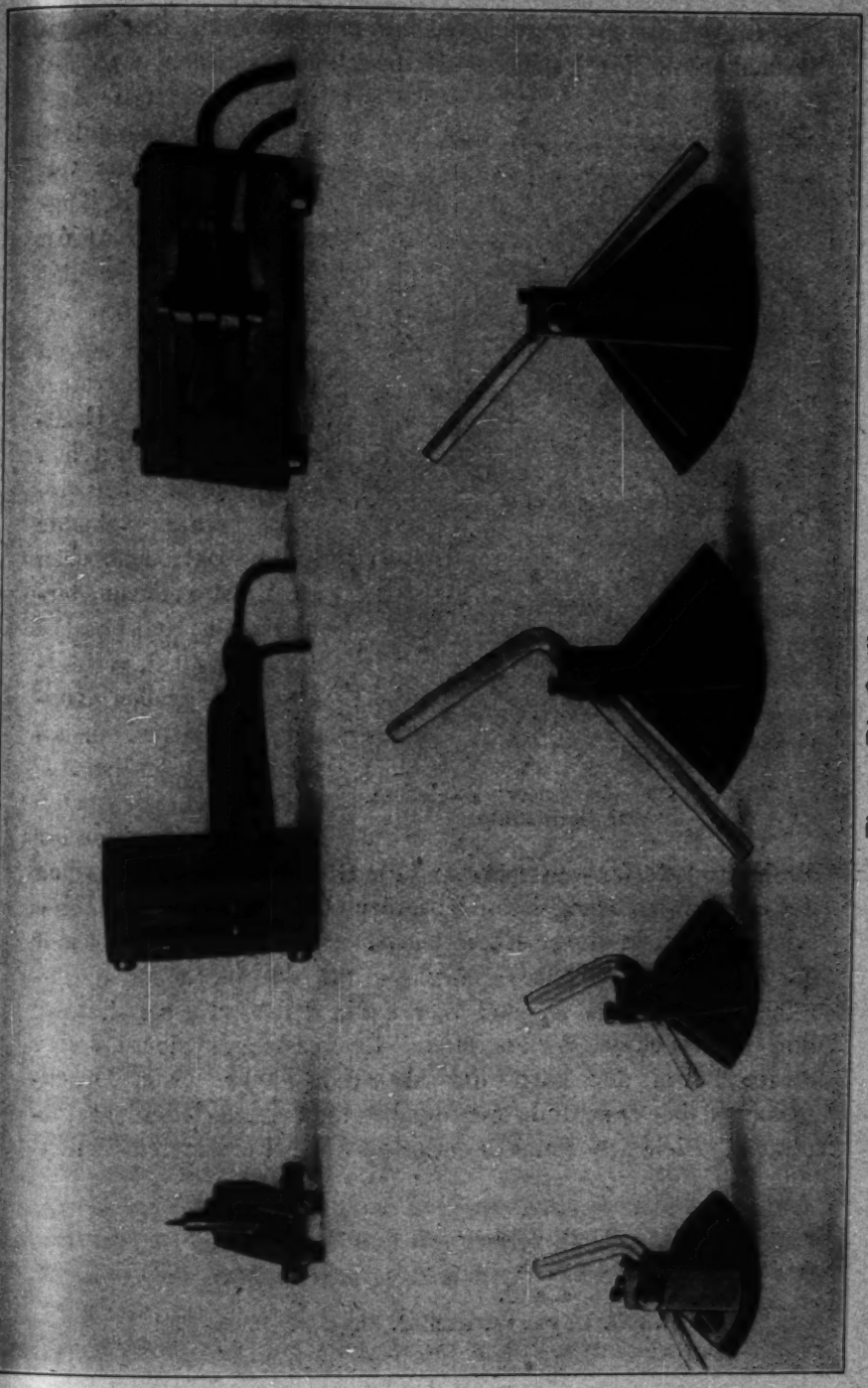


Fig. 5. Die Oszillatoren.

4. Als Erreger wurden Oszillatoren verwandt, über deren Brauchbarkeit Mie[1]) schon 1910 berichtete. Seitdem sind die Oszillatoren von Rukop[2]) sehr genau untersucht worden und von Rückert[3]) und in jüngster Zeit von Ramón G. Loyarte[4]) benutzt worden.

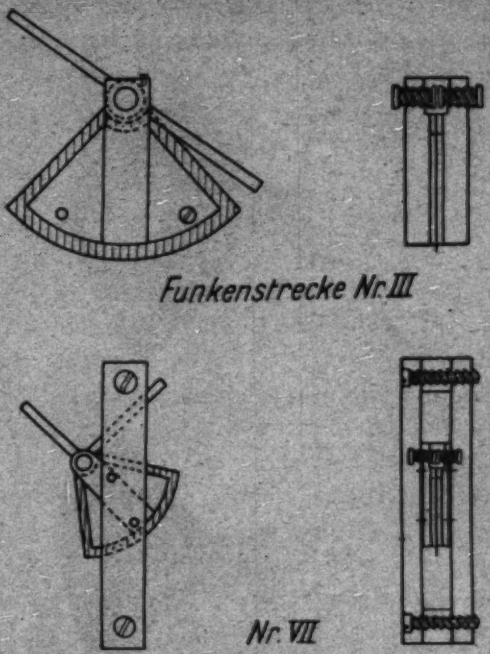


Fig. 6. Die schematische Zeichnung zweier Oszillatoren.

Figg. 5 u. 6 zeigen die von mir konstruierten und benutzten Oszillatoren. Sie bestehen aus Funkenstrecke (peinlichst parallel stehende Kupferelektrodenflächen an Messingmikrometerschrauben) und parallel dazu liegenden, verhältnismäßig großen Kondensatorplatten, die an zwei Barren seitlich aufgelötet sind. Die Barren tragen die Gewinde für die Mikrometerfunkenstrecke und die Glasgaskammer. Zwischen den quadrantenförmigen Kondensatorplatten liegt als Isolator eine 0,18 bis 0,20 mm starke Ebonitplatte. Die folgende Tabelle gibt die günstigsten Größenverhältnisse für die betreffenden Bereiche an. R_1 bis R_2 sind Werte, die Rückert[5]) für die von ihm untersuchten Wellen fand. Es bezeichnet hierzu l den Abstand von der Mitte der Elektrodenflächen (vom Durchmesser d) bis zum Ende der quadrantenförmigen Kondensatorplatten. Die dritte Reihe B enthält die dabei erreichten Wellen-

---

1) G. Mie, Physik. Zeitschr. 11. S. 1035. 1910.
2) H. Rukop, a. a. O.
3) E. Rückert, a. a. O.
4) Ramón G. Loyarte, Ann. d. Phys. 32. S. 28. 1921.
5) E. Rückert, a. a. O. S. 154.

bereiche. Diese angegebenen Bereiche (I—VIII) sind in Wirklichkeit nach kürzeren und nach längeren Wellen hin etwas größer, da ich die Bereiche nur soweit verfolgte, wie sie mir

Oszillator	R_1	R_2	R_3	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
l mm	120	80	50	34	30	29	23	21	17,5	15	10
d mm	8	5	5	4,7	4,7	4,7		4,7	4,7	38	4
B·cm	300	180	110	100	80		50		40	28	22
	150	80	50	45	40		35		25	15	12

die für meine Messungen erforderlichen Intensitäten bei geringer Dämpfung lieferten (vgl. schon hier Fig. 10). Eine exakte Errechnung der für einen verlangten Bereich erforderlichen Größenverhältnisse läßt sich nicht ohne weiteres aufstellen, da in dieser Art von Erregern die Selbstinduktion von der Kapazität nicht scharf getrennt ist. Immerhin mag die sich aus obigen Daten ergebende Überschlagsrechnung einen gewissen Anhalt für die oben beschriebenen Verhältnisse meiner Oszillatoren geben. Nimmt man nämlich an, daß l als $1/4\,\lambda$ schwingt, so erhält man die Wellenlänge, wenn man $4\,l$ mit der Dielektrizitätskonstante des Dielektrikums (Ebonit = 2,5) multipliziert. Die folgende Aufstellung zeigt, daß man so für meine Oszillatoren etwa eine Welle aus dem Ende des Bereiches erhält.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
$4\,l$ . . . in mm	13,6	12,3	9,6	9,2	8,4	7,0	6,0	4,0
× 2,5 = in cm	34	30	24	23	21	17	15	10

Über die Wichtigkeit der richtigen Behandlung der Löschfunkenstrecke für die Konstanz und Intensität der Galvanometerausschläge berichtet schon Rukop[1]) sehr ausführlich. Die günstigste Funkenlänge lag zwischen 0,02 und 0,04 mm. Der Löschfunke muß nach Art von äußerst schnellen „Szintillationen" die ganzen Elektrodenflächen gleichmäßig bedecken; er läßt ein kaum hörbares Summen vernehmen. Sprühende

1) H. Rukop, a. a. O. S. 502.

oder zischende Funkenübergänge ergeben geringe Intensitäten bei hohem Dekrement der Resonanzkurven. Aus diesen Gründen müssen die Elektrodenflächen peinlichst genau parallel und genau gegenüberstehen. Sind alle Bedingungen für einen guten Löschfunken erfüllt, so kann man leicht 150—200 ballistische Beobachtungen machen, ohne die Funkenstrecke nachregulieren zu müssen. Ein guter Löschfunke greift die Elektrodenfläche kaum an.

Von Wichtigkeit ist das Medium, in das der Funke übergeht.

Tabelle I.

Größe und Konstanz des Galvanometerausschlages im Resonanzpunkt bei einer Welle von 358,20 mm.

Nummer	I.	II.		III.			IV.	V.	VI.
	Wasserstoff	Luft		Benzol			Äther	Petroleum	Leuchtgas
		a	b	a	b	c			
1	54	218	260	82	278	388	458	438	751
2	56	358	280	75	262	380	442	444	750
3	49	330	265	86	256	368	430	439	750
4	52	220	275	78	250	353	465	433	751
5	50	290	268	82	249	342	440	442	750
6	53	272	272	78	240	334	448	431	750

Die Substanzen wurden wie folgt der Funkenstrecke zugeführt:

I.: durchgeblasen,
II. a: —
b: durchgesaugt,
III. a: es wurde stark mit Benzol gesättigte Luft durchgesaugt. Es wurde Wasserstoff durch fünf mit technisch reinem Benzol gefüllte Waschflaschen geschickt und durch die Funkenstrecke geblasen, so daß die Verbrennungsflamme
b: stark rußte,
c: schwach rußte,
IV.: als Dampf durchgesaugt,
V.: langsam durchgetropft,
VI.: mit vorgelegtem Chlorcalciumrohr durchgeblasen.

Tab. I zeigt die Abhängigkeit der Intensität und Konstanz des Maximalausschlages des Galvanometers desselben Erregers bei gleicher Funken- und Wellenlänge. Diese Tabelle zeigt, wie hervorragend günstig das Leuchtgas gegenüber den anderen untersuchten Stoffen ist; es wurde daher für alle Messungen

benutzt. Allerdings mußte ich es, bevor es zur Funkenstrecke gelangte, mittels Chlorcalciumrohre gut trocknen. Auch R. G. Loyarte[1]), der die Erreger etwa gleichzeitig benutzte, erkannte die Notwendigkeit der Leuchtgasreinigung und Trocknung. Sobald sich eine leichte Feuchtigkeit auf den Elektrodenflächen niederschlägt, wird der Löschfunke schlecht, frißt sich schließlich in die Elektrodenflächen ein und verdirbt sie für immer.

5. Den Schwingungskreisen wurde dieselbe Form gegeben, wie sie Rückert[2]) benutzte. Die Fig. 8 zeigt die von mir verwandten Oszillatorenhalter mit Schwingungskreis. Letztere waren aus Messingröhrchen hergestellt, in denen in der Art eines Posaunenauszuges mit gutem Kontakt ein Bügel verschiebbar war. Zwecks festerer Koppelung wurde das untere Ende rechtwinklig umgebogen und befand sich in etwa 0,7 bis 0,9 mm Entfernung über den seitlichen Barren des Oszillators, mit diesem induktiv gekoppelt. Das obere Ende stand in einem Abstand von 20—30 cm der oberen Brücke so gegenüber, daß die beiden Längsseiten des Schwingungskreises vor den Lecherschen Drähten verliefen. Es muß darauf geachtet werden, daß sich ihre gegenseitige Lage im Verlaufe einer Meßreihe nicht im geringsten ändern kann. Die Rückertsche Befestigung der Kreise mit Seidenfäden an dem Lecherschen Gestell erwies sich, durch viele Vorversuche ausprobiert, als nicht genügend konstant. Eine geringe Änderung der Koppelung kann leicht einen Fehler in der Bestimmung der λ = Werte hervorrufen, der mehr als 0,1 mm beträgt. Ich verwandte daher die auf Fig. 7 gezeigten Halter, die die Koppelungsgrade von Oszillator = Schwingungskreis und Schwingungskreis = Lechersches System absolut konstant erhielten. Die aufgenommenen Resonanzkurven zeigten, daß die Schwingungen dadurch nicht beeinträgt wurden. Die Kurven zeigten einen glatten Verlauf und keine erhöhten Dekremente

Betrieben wurde die Funkenstrecke durch ein kleines Induktorium, dessen Primärspule mit 25—30 Volt beschickt wurde. Dem Induktorium wurde ein Quecksilberunterbrecher

1) R. G. Loyarte, Ann. d. Phys. 64. S. 228. 1921.
2) E Rückert, a. a. O. S. 154.

vorgelegt, der von einem konstant laufenden Hauptschlußmotor geleimter Koppelungsriemen) so betrieben wurde, daß etwa 50 Unterbrechungen in der Sekunde stattfanden. Die Zahl der Unterbrechungen hat auf die Konstanz und Intensität der

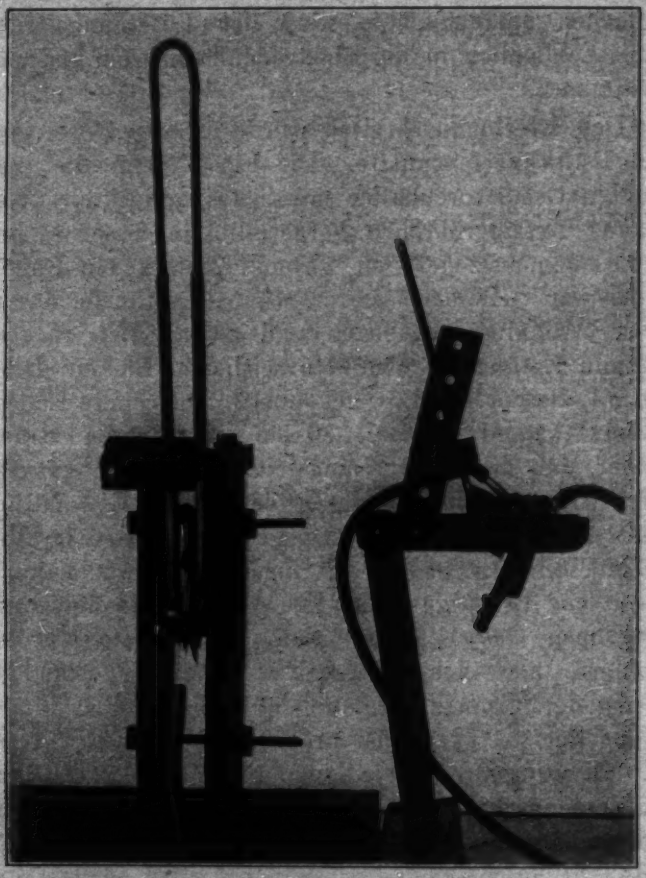


Fig. 7. Die Schwingungskreis- und Oszillatorenhalter.

Galvanometerausschläge einen wesentlichen Einfluß. Beide wachsen mit der Zahl der Unterbrechungen. Die Reinheit der Resonanzkurven ist neben dem Koppelungsgrad auch stark abhängig von der Stromstärke. Daher wurde ein Widerstand und ein Amperemeter in den Stromkreis eingeschaltet und der Strom immer konstant gehalten. Für meine Anordnung lag die günstigste Stromstärke zwischen 0,8 bis 1,5 Amperes.

Ich verstehe unter „günstigster" Stromstärke die, die genügend große Intensität und völlig reine Resonanzkurven bei geringem Dekrement liefert.

Rückert[1]) benutzte für seine Messungen in Wasser ein Blechgefäß, um die elektrischen Kraftlinien nicht aus der Flüssigkeit in die Luft gelangen zu lassen. Bei anfänglich zu engem Gefäß erhielt er gröbere Anomalien in den aufgenommenen Resonanzkurven, bei einem weiteren Gefäß traten diese nicht mehr auf. Sicher gelangten dann die Kraftlinien gar nicht mehr in solcher Stärke bis zur Gefäßwand, daß es erforderlich gewesen wäre, sie aus Metall zu nehmen. Wenn es aber trotzdem der Fall gewesen wäre, müßte die Metallwand auch rückwirkend einen störenden Einfluß auf die Reinheit der Resonanzkurven ausgeübt haben, wie es ja auch bei dem engen Gefäß der Fall gewesen war. Ich benutzte daher für meine Messungen einen verhältnismäßig weiten Glaszylinder, der mir gestattete, das zu untersuchende Wasser lange Zeit ziemlich rein zu halten und der das Einspielen des Wasserspiegels ungemein erleichterte, da ich die Wasseroberfläche seitlich beleuchten konnte. Die in Luft, mit oder ohne Gefäß, aufgenommenen Resonanzkurven waren alle frei von irgendwelchen Anomalien und die Abschnitte ($k = 1, 2, 3 \ldots$) folgten einander in regelmäßigen Abschnitten unter Berücksichtigung der unvermeidlichen Brückenverkürzung.

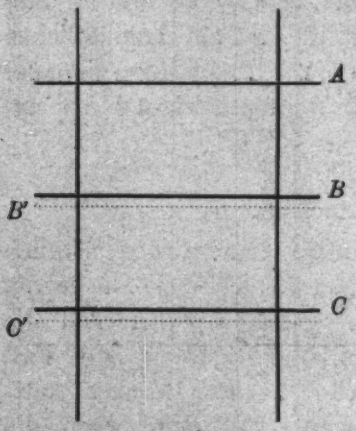
Die Messungen in Luft.

II. 1. Die Knoten der elektrischen Kraft liegen nämlich in Wirklichkeit nicht um Multipla der halben Wellenlänge von der metallischen Brücke entfernt. Nach der Theorie, die Drude[2]) hierüber aufgestellt hat, könnte dies nur der Fall sein, wenn totale Reflexion der Wellen an den Brücken stattfinden würde. Totale Reflexion würde auftreten, wenn die Brücken unendlich klein, d. h. die Lecherschen Drähte unendlich nahe sein würden. Die Theorie von Drude legt die von ihm in seinen Experimenten benutzten einfachen Bügelbrücken geringen Reflexionsvermögens zugrunde. Daher waren

1) E. Rückert, a. a. O. S. 158.
2) P. Drude, Wied. Ann. 60. S. 1. 1897.

die von ihm bestimmten Brückenverkürzungen recht beträchtlich. Sie waren der Brückenlänge proportional und wuchsen im Verhältnis des Logarithmus der Wellenlänge. Die von mir verwandten gut reflektierenden Plattenbrücken zeigten eine weit geringere Brückenverkürzung. Doch mußte sie genau bestimmt werden, da ihre exakte Kenntnis für die Messungen im Wasser unbedingt erforderlich ist. Nach folgender einfachen Überlegung läßt sich die Brückenverkürzung errechnen. Das sehr kleine Thermoelement der oberen Brücken wird keine wesentlichen Störungen verursachen und man wird einen nur sehr kleinen Fehler begehen, wenn man annimmt, daß beide Brücken gleiche Selbstinduktion und gleiches Reflexionsvermögen bei vollkommen gleichem Bau besitzen. Es wurden in dem ganzen untersuchtem Bereich Messungen in Luft mit den verschiedensten Wellenlängen vorgenommen. Es ergibt sich dann als Differenz des zweiten bzw. eines folgenden Abschnittes gegen den ersten, die Brückenkürzung.

Es bezeichne A die Stellung der feststehenden, oberen Brücke. Die untere Brücke erreicht die erstere Resonanzstellung in B. Dann liegen die wirklichen Knoten um die Brückenverkürzung d über die Stellungen der Brücken hinaus, etwa für die untere Brücke in B'. Es sei nun



$$AB = a_1 \qquad AC = a_2$$
$$AB' = a_1' \qquad AC' = a_2'.$$

Dann ist:

$$a_1' = \tfrac{1}{2} a_2,$$

mithin:

$$\underline{d = \tfrac{1}{2} a_2 - a_1'}.$$

Die Ergebnisse der so bestimmten Brückenverkürzungen zeigen die Tab. IIa, IIb. Ich konnte somit deutlich, wenn auch nur einen geringen Abfall der Brückenverkürzung mit der Abnahme der Wellenlänge konstatieren. Die von mir für meine Apparatur I gefundene Brückenverkürzung ist kleiner als die von Rückert gefundene, obwohl seine Apparatur annähernd dieselben Dimensionen hatte. Das wird seine Ursache darin

Tabelle IIa. Die Brückenverkürzung der Apparatur I. γ_1; γ_2.

Seite d. Journals	14	15	15	16	16	17	18	19	19
C	1029,24	1020,06	1008,18	986,92	972,18	956,62	946,90	940,45	929,54
A	389,20	390,00	389,90	392,80	392,55	393,00	393,10	393,00	393,10
a_2	640,04	630,06	618,28	594,62	579,63	536,62	553,80	547,45	536,44
$\frac{1}{2}a_2$	320,02	315,03	309,11$_5$	297,31	289,81$_5$	281,31	276,90	273,72$_5$	268,22
B	709,02	704,84	698,82	689,42	682,16	674,62	670,20	666,54	661,14
A	389,20	390,00	389,90	392,80	392,55	393,00	393,10	393,00	393,10
a_1	319,82	314,84	308,92	297,12	289,61	281,62	277,10	273,54	268,04
$\frac{1}{2}a_2 - a_1 = d$	0,20	0,19	0,19$_5$	0,19	0,20$_5$	0,19	0,20	0,18$_5$	0,18
$\frac{1}{2}a_2$	320 02	315,03	309,11$_5$	297,31	289,81$_5$	281,31	276,90	273,72$_5$	268,22
d	0,20	0,19	0,19$_5$	0,19	0,20$_5$	0,19	0,20	0,18$_5$	0,18
$^1/_2$ Wellenlänge	320,22	315,22	309,31	297,50	290,02	282,00	277,10	273,91	268,40
Wellenl. in mm	640,44	630,44	618,62	595 00	580,04	564,00	554,20	547,82	536,80
γ_1	0,0237	0,0241	0,0254	0,0286	0,0316	0 0359	0,0322	0,0326	0,0332
γ_2	0,0184	0,0188	0,0198	0,0231	0,0252	0,0293	0,0269	0,0273	0,0277
Oszillator	I	I	I	I	I	I	III	III	III

Seite d. Journals	20	20	21	21	22	22	23	23	24	24
C	922,81	907,97	899,00	877,82	858,93	841,76	821,22	805,83	785,69	764,88
A	392,70	393,00	392,80	392,75	394,10	394,10	393,75	393,90	394,80	394,40
a_2	529,61	514,97	506,78	485,07	459,88	447,66	247,47	411,98	391,39	370,48
$\frac{1}{2}a_2$	264,80$_5$	257,48$_5$	253,39	242,53$_5$	229,92	223,83	213,73$_5$	205,96$_5$	195,69$_5$	185,24
B	657,33	650,31	645,52	635,11	623,85	617,75	607,32	599,69	589,82	519,47
A	392,70	393,00	392,80	392,75	394,10	394,10	393,75	393,90	394,80	394,40
a_1	264,63	257,31	253,22	242,36	229,75	223,65	213,57	205,79	195,52	185,07
$\frac{1}{2}a_2 - a_1 = d$	0,17$_5$	0,17$_5$	0,17	0,17$_5$	0,17	0,18	0,16$_5$	0,17$_5$	0,17$_5$	0,17
$\frac{1}{2}a_2$	264,80$_5$	257,48$_5$	253,39	242,53$_5$	229,92	223,83	213,73$_5$	205,96$_5$	195,69$_5$	185,24
d	0,17$_5$	0,17$_5$	0,17	0,17$_5$	0,17	0,18	0,16$_5$	0,17$_5$	0,17$_5$	0,17
$\frac{1}{2}$ Wellenlänge	264,98	257,66	253,56	242,71	230,09	224,01	213,90	206,14	195,87	185,41
Wellenl. in mm	529,96	515,32	507,12	485,42	460,18	448,02	427,80	412,28	391,74	370,82
γ_1	0,0342	0,0351	0,0377	0,0408	0,0385	0,0396	0,0398	0,0389	0,0489	0,0485
γ_2	0,0284	0,0289	0,0301	0,0340	0,0309	0,0318	0,0317	0,0314	0,0347	0,0335
Oszillator	III	III	III	III	IV	IV	IV	IV	IV	IV

Tabelle IIb.

Die Brückenverkürzung der Apparatur II.

γ_1, γ_2, γ_3.

Seite des Journals	70	71	72	73	74	75
C	898,35	879,40	864,75	838,00	816,42	800,06
A	526,60	526,60	526,60	526,60	526,35	526,60
a_2	371,75	352,80	338,15	311,40	290,07	273,46
$\frac{1}{2}a_2$	185,87$_5$	176,40	169,07$_5$	155,70	145,03$_5$	136,73
B	711,90	702,44	695,12	681,75	670,85	662,80
A	526,60	526,60	526,60	526,60	526,35	526,60
a_1	185,30	175,84	168,52	155,14	144,50	136,20
$\frac{1}{2}a_2 - a_1 = d$	0,57	0,56	0,55$_5$	0,56	0,53$_5$	0,53
$\frac{1}{2}a_2$	185,87$_5$	176,40	169,07$_5$	155,70	145,03$_5$	136,73
d	0,57	0,56	0,55$_5$	0,56	0,53$_5$	0,53
$^1/_2$ Wellenlänge	186,44$_5$	176,96	169,63	156,26	145,57	137,26
Wellenlänge in mm	372,88	353,92	339,26	312,52	291,14	274,52
γ_1	0,0218	0,0241	0,0251	0,0266	0,0298	0,0323
γ_2	0,0168	0,0189	0,0199	0,0202	0,0235	0,0256
γ_3	—	—	0,0187	0,0194	0,0215	0,0232
Oszillator	IV	IV	IV	VI	VI	VI

haben, daß meine Plattenbrücken besser reflektieren, da sie aus einer kreisförmigen, gut polierten Platte bestanden, während sie bei Rückert in der Mitte — also an der Stelle maximalsten Energieflusses — durchgeschnitten waren und seitlich gegen die Lecherschen Drähte gepreßt wurden. Bei der Apparatur II ist die Brückenverkürzung etwas größer. Die Ursache wird eine zweifache sein. Die Brücken werden ihrer kleineren Dimensionen wegen ein nicht so vollkommenes Reflexionsvermögen wie die Brücken der Apparatur I besessen haben. Des weiteren ist es möglich, daß Energie auf die seitlichen Arme (S_1, S_1) der Führung F_2 (Fig. 3) abgeleitet wurde. Die Arme waren bei der Apparatur I aus Ebonit, bei der Apparatur II aus Kupfer hergestellt.

Die in den Tab. IIa, IIb gefundenen Brückenverkürzungen wurden den späteren Messungen in Wasser zugrunde gelegt. Die Abschnitte in der zu untersuchenden Flüssigkeit sind nämlich nur dann gleich einer halben Wellenlänge, wenn die Eintrittsstelle der Lecherschen Drähte mit einem wahren Strombauch zusammenfällt. Die Fig. 8 zeigt graphisch die Größe des Fehlers in der Längenbestimmung des Abschnittes im Wasser, wenn die obige Bedingung nicht erfüllt ist. Es

wurde die obere Brücke in konstanter Lage gehalten, der Wasserspiegel kathetometrisch millimeterweise verschoben und nach jeder Verschiebung die Resonanzstelle derselben Welle von

$$\tfrac{1}{2}\lambda_0 = 177{,}24; \quad \tfrac{1}{2}\lambda_1 = 19{,}78 \text{ mm}$$

aufgesucht. Die Abszisse gibt die Brückenstellung im Resonanzpunkt an, die Ordinate die Lage des Wasserspiegels.

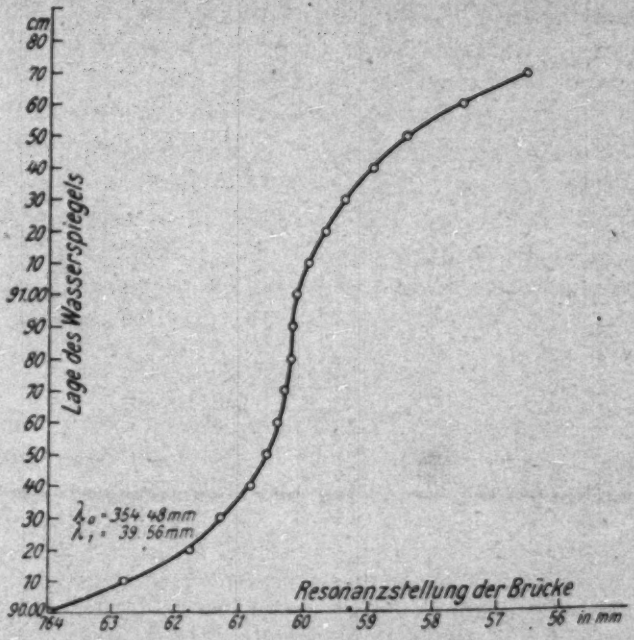


Fig. 8. Die Größe des Fehlers bei falscher Lage des Wasserspiegels.

2. Die Aufnahmen der Resonanzkurven zeugen für das exakte Arbeiten der ganzen Apparatur.

Fig. 9 zeigt eine Resonanzkurve, wie sie bei einmaliger Aufnahme erhalten wurde. Ihr glatter Verlauf zeigt, daß keiner der 50 Meßpunkte wesentlich herausfällt und daß es meine Versuchsanordnung gestattete, innerhalb eines Millimeters 20 Punkte der Resonanzkurve so zu bestimmen, daß sie sich einwandfrei zu einer glatten Kurve vereinen lassen. Einer Brückenverschiebung von 0,05 mm folgt also noch die Ablesegenauigkeit in der Längenbestimmung und der Feststellung des Umkehrpunktes des gut astasierten Galvanometers.

Die aufgenommenen Kurven folgen alle ausgezeichnet der Bjerknesschen Formel für Resonanzkurven. Die Koppelung und die Stromstärke ließen sich stets so wählen, daß die beiden Äste der Kurve symmetrisch waren. Die Fig. 9 stellt eine Welle von $\lambda = 311{,}80$ mm dar. Errechnet man aus der Bjerknesschen Formel die zugehörigen Dekremente und geht

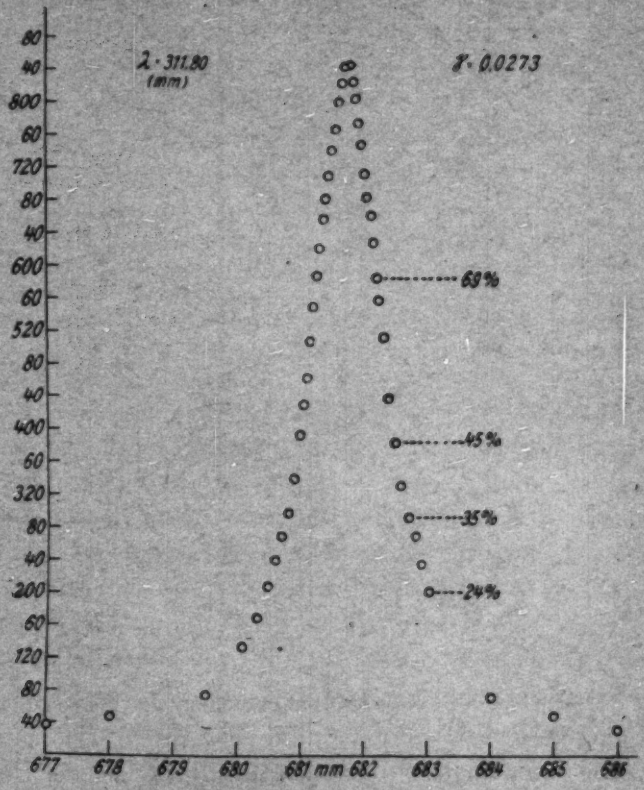


Fig. 9. Eine Resonanzkurve.

von verschiedenen Punkten der Kurve aus, die in Prozenten des maximalen Galvanometerausschlages angegeben sind, so erhält man:

Proz.	24	35	45	69
Dekrement	0,0273	0,0274	0,0273	0,0271

3. Würden nur Wellen durch Induktion des Oszillatorkreises auf den gegenüberliegenden Abschnitt des Lecherschen Systems erregt, so würde ein Restausschlag α_R von der Größenordnung

(1) $$a_R \sim \gamma_1^2 a_1$$

übrig bleiben. Hier bedeutet a_1 den Maximalausschlag in der ersten Resonanzstelle und γ_1 das aus der ersten Resonanzkurve berechnete Dämpfungsdekrement. Bei sehr loser Koppelung gelang es mir auch, den Restausschlag bis auf Bruchteile von 0/00 herabzudrücken. Er wächst mit der Nähe des Oszillators zum Lecherschen System. Die direkte Einwirkung des Induktoriums ließ sich durch dessen richtige Orientierung stets zu Null machen. Um genügend große Intensität zu erhalten, mußte aber mit dem Oszillator in einer Nähe gearbeitet werden, daß je nach der Wellenlänge und ihrer Lage in dem Bereich des verwandten Erregers ein Restausschlag von 0,7 Proz. bis 4,0 Proz. beobachtet wurde. Bei der Auswertung der Messungen wurde der Restausschlag, da er von Störungen herrührt, subtrahiert. Die so gewonnenen Resonanzkurven gehorchen alle der Bjerknesschen Formel. Als Verstimmung rechne ich den Wert

(2) $$\mu = \frac{2d}{k \cdot \lambda_0},$$

wo d die Verschiebung der Brücke gegen die Stelle des maximalen Ausschlages, λ_0 die Wellenlänge in Luft, k die Zahl der Abschnitte bedeuten. Die Gleichung der Resonanzkurve im k^{ten} Strombauch

(3) $$a = \frac{a_k}{1 + \frac{4\pi^2 \mu^2}{\gamma_k^2}}$$

liefert den Wert des Maximalausschlages a_k und den Wert des Dämpfungsdekrementes γ_k. Für letztere Größe liefert die Theorie die Beziehung

(4) $$\gamma_k = \gamma_0 + \gamma_L + \frac{1}{k}\gamma_B,$$

wo γ_0 die Eigendämpfung der Schwingung des Oszillators, γ_L die Dämpfung durch Absorption in den Lecherschen Drähten und γ_B die Dämpfung durch Absorption in den Brücken bedeutet.

Von den drei Summanden der Formel (4) kann man γ_L berechnen:

(5) $$\gamma_L = \frac{W}{2L \cdot \nu},$$

wo W und L Widerstand und Selbstinduktion der Paralleldrahtleitung pro Längeneinheit für Wechselstrom von der Schwingungszahl $\nu = 3 \cdot 10^{10} : \lambda_0$ sind; und es ist

$$(6) \qquad W = \frac{2\sqrt{\nu \cdot \sigma \cdot 10^{-9}}}{\varrho} \ \frac{\text{Ohm}}{\text{cm}},$$

$$(7) \qquad L = 4 \cdot 10^{-9} \ln \frac{2a}{\varrho} \ \frac{\text{Henry}}{\text{cm}},$$

wo $2a$ der Abstand der Drahtachsen, ϱ der Radius des Drahtes und σ der spez. Widerstand des Drahtmaterials in Ohm × cm ist. In meinen Apparaturen war:

I	II
$2a = 1{,}40$ cm,	$2a = 0{,}70$ cm,
$\varrho = 0{,}079$ cm,	$\varrho = 0{,}079$ cm,
$\sigma = 17{,}10^{-7}$ cm,	$\sigma = 17{,}10^{-7}$ cm,

mithin:

$$W_1 = 18 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{100}{\lambda_0}}, \qquad W_2 = 18 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{100}{\lambda_0}},$$

$$L_1 = 11{,}5 \cdot 10^{-9} \ \frac{\text{Henry}}{\text{cm}}, \qquad L_1 = 8{,}92 \cdot 10^{-9} \ \frac{\text{Henry}}{\text{cm}},$$

folglich ist:

$$(8) \qquad \underline{L = 0{,}00261 \sqrt{\frac{\lambda_0}{100}}}, \qquad \underline{L = 0{,}00340 \sqrt{\frac{\lambda_0}{100}}}.$$

4. Es wurden zunächst von allen Oszillatoren aus den verschiedensten Stellen ihrer Bereiche Resonanzkurven für die Abschnitte $k = 1, 2, 3$ aufgenommen und die Dekremente $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ ermittelt. Die Tab. III zeigt eine Zusammenstellung der Resultate, die noch für γ_1 durch die späteren Messungen in Wasser ergänzt ist. Da man nun γ_k kennt, aus Formel (8) γ_L berechnen kann, so läßt sich auch γ_0 und γ_B getrennt finden. Die Tab. IV zeigt die Ergebnisse der Errechnung der Eigendämpfung der Oszillatorschwingungen. Wir haben nun die Dämpfungen getrennt. Die Tab. V zeigt eine Aufstellung der Teil- und Gesamtdämpfungen der verschiedenen Oszillatoren. Die Ergebnisse der Tab. III bis V wurden auf Fig. 10 graphisch zusammengefaßt. Sie gestattet, für jede beliebige Wellenlänge

Tabelle III.

Die Dekremente.

Nr.	Journal	Oszillator	Wellenlänge	γ_1	γ_2	γ_3
1		I	645,24	0,0237	—	—
2		I	640,44	0,0237	0,0184	—
3		I	630,44	0,0241	0,0188	—
4		I	626,08	0,0246	—	—
5		I	618,62	0,0254	0,0198	—
6		I	618,00	0,0263	—	—
7		I	607,52	0,0283	—	—
8		I	598,16	0,0281	—	—
9		I	595,00	0,0286	0,0231	—
10		I	584,18	0,0317	—	—
11		I	580,04	0,0316	0,0252	—
12		I	567,72	0,0361	—	—
13		I	564,00	0,0369	0,0293	—
14		III	566,12	0,0332	—	—
15		III	558,86	0,0329	—	—
16		III	556,76	0,0333	—	—
17		III	554,20	0,0322	0,0269	—
18		III	550,68	0,0339	—	—
19		III	549,60	0,0334	—	—
20		III	547,82	0,0326	0,0273	—
21		III	546,76	0,0326	—	—
22		III	544,36	0,0331	—	—
23		III	540,88	0,0333	—	—
24		III	538,98	0,0338	—	—
25		III	536,80	0,0332	0,0277	—
26		III	532,86	0,0333	—	—
27		III	529,96	0,0342	0,0284	—
28		III	528,86	0,0335	—	—
29		III	525,56	0,0341	—	—
30		III	521,16	0,0347	—	—
31		III	520,56	0,0340	—	—
32		III	517,40	0,0338	—	—
33		III	515,32	0,0351	0,0289	—
34		III	512,56	0,0347	—	—
35		III	510,52	0,0358	—	—
36		III	507,12	0,0377	0,0301	—
37		III	506,52	0,0382	—	—
38		III	498,76	0,0391	—	—
39		III	489,52	0,0404	—	—
40		III	485,42	0,0408	0,0340	—
41		III	477,32	0,0401	—	—
42		IV	467,04	0,0384	—	—
43		IV	460,18	0,0385	0,0309	—
44		IV	454,76	0,0396	—	—
45		IV	448,02	0,0396	0,0318	—
46		IV	446,44	0,0395	—	—
47		IV	434,62	0,0391	—	—
48		IV	427,80	0,0398	0,0317	—
49		IV	422,96	0,0397	—	—

Tabelle III (Fortsetzung).

Nr.	Journal	Oszillator	Wellenlänge	γ_1	γ_2	γ_3
50		IV	418,74	0,0392	—	—
51		IV	415,88	0,0398	—	—
52		IV	413,78	0,0400	—	—
53		IV	412,28	0,0389	0,0314	—
54		IV	410,44	0,0402	—	—
55		IV	407,68	0,0408	—	—
56		IV	405,92	0,0414	—	—
57		IV	398,68	0,0433	—	—
58		IV	391,74	0,0439	0,0347	—
59		IV	379,08	0,0443	—	—
60		IV	370,82	0,0485	0,0385	—
			Apparatur II			
61		IV	376,10	0,0219	—	—
62		IV	372,88	0,0213	0,0168	—
63		IV	367,26	0,0215	—	—
64		IV	358,94	0,0241	0,0189	—
65		VI	354,22	0,0259	—	—
66		VI	348,62	0,0262	—	—
67		VI	343,70	0,0243	—	—
68		VI	339,26	0,0251	0,0199	0,0187
69		VI	338,50	0,0256	—	—
70		VI	336,82	0,0253	—	—
71		VI	332,20	0,0257	—	—
72		VI	328,68	0,0264	—	—
73		VI	326,32	0,0272	—	—
74		VI	319,52	0,0267	—	—
75		VI	314,38	0,0262	—	—
76		VI	312,52	0,0266	0,0202	0,0194
77		VI	311,04	0,0265	—	—
78		VI	308,20	0 0269	—	—
79		VI	299,36	0,0273	—	—
80		VI	293,80	0,0281	—	—
81		VI	291,14	0,0298	0,0235	0,0215
82		VI	290,50	0,0298	—	—
83		VI	285,12	0,0289	—	—
84		VI	274,52	0,0325	0,0256	0,0232
85		VII	273,34	0,0298	—	—

des durchmessenen Bereichs die betreffenden Teil- und Gesamtdämpfungen abzugreifen.

Ein Vergleich der Werte γ_B, die sich aus den gemessenen Werten der Dämpfungsdekremente γ_1 und γ_2 ergeben, mit der Kurve, die die Abhängigkeit von der Wellenlänge ungefähr wiedergeben soll, zeigt, daß in den gemessenen Werten von γ_B noch systematische, kleine Fehler stecken müssen. Denn

Tabelle IV.

Die Eigendämpfung (γ_0) der Oszillatorschwingungen.

Wellenlänge in mm	k	γ_k	γ_L	$k(\gamma_k-\gamma_L)$	$k(\gamma_k-\gamma_1)-(\gamma_i-\gamma_2)=(k-1)\gamma_0$	γ_0	Nr. des Erregers
640,44	1	0,0237	0,0021	0,0216	—	—	I
	2	0,0184		0,0326	0,0110	0,0110	
630,44	1	0,0241	0,0021	0,0220	—	—	I
	2	0,0188		0,0334	0,0114	0,0114	
618,62	1	0,0254	$0{,}0020_5$	0,0233	—	—	I
	2	0,0198		0,0356	0,0123	0,0123	
595,00	1	0,0286	0,0020	0,0266	—	—	I
	2	0,0231		0,0422	0,0156	0,0156	
580,04	1	0,0316	0,0020	0,0296	—	—	I
	2	0,0252		0,0464	0,0168	0,0168	
564,00	1	0,0369	$0{,}0019_5$	0,0350	—	—	I
	2	0,0293		0,0548	0,0198	0,0198	
554,20	1	0,0322	0,0019	0,0303	—	—	III
	2	0,0269		0,0500	0,0197	0,0197	
547,82	1	0,0326	0,0019	0,0305	—	—	III
	2	0,0273		0,0508	0,0203	0,0203	
536,80	1	0,0332	0,0019	0,0313	—	—	III
	2	0,0277		0,0516	0,0203	0,0203	
529,96	1	0,0342	0,0019	0,0323	—	—	III
	2	0,0284		0,0530	0,0207	0,0207	
515,32	1	0,0351	0,0019	0,0332	—	—	III
	2	0,0289		0,0540	0,0208	0,0208	
507,12	1	0,0377	0,0019	0,0358	—	—	III
	2	0,0301		0,0564	0,0206	0,0206	
485,42	1	0,0408	$0{,}0018_5$	0,0390	—	—	III
	2	0,0340		0,0644	0,0256	0,0256	
460,18	1	0,0385	0,0017	0,0368	—	—	IV
	2	0,0309		0,0582	0,0214	0,0214	
448,02	1	0,0396	0,0017	0,0379	—	—	IV
	2	0,0318		0,0602	0,0223	0,0223	
427,80	1	0,0398	0,0017	0,0381	—	—	IV
	2	0,0317		0,0600	0,0219	0,0219	
412,28	1	0,0389	0,0017	0,0372	—	—	IV
	2	0,0314		0,0594	0,0222	0,0222	
391,74	1	0,0439	0,0016	0,0423	—	—	IV
	2	0,0347		0,0662	0,0239	0,0239	
370,82	1	0,0385	0,0016	0,0469	—	—	IV
	2	0,0385		0,0738	0,0269	0,0269	

genau genommen ergibt sich für jeden der Oszillatoren I, III und IV eine besondere γ_B-Kurve und die drei Kurven schließen sich nicht ganz, wie man nach dem Wesen von γ_B, als der allein in den Brücken vorhandenen Absorption, erwarten müßte, zu einer einheitlichen Kurve zusammen. Die in Fig. 10

Tabelle IV (Fortsetzung).

Wellenlänge in mm	k	γ_k	γ_L	$k(\gamma_k-\gamma_L)$	$k(\gamma_k-\gamma_1)-(\gamma_1-\gamma_2)=(k-1)\gamma_0$	γ_0	Nr. des Erregers
			Apparatur II				
372,88	1	0,0213	0,0016	0,0197	—	—	IV
	2	0,0163		0,0152	0,0107	0,0107	
353,94	1	0,0241	0,0016	0,0225	—	—	IV
	2	0.0189		0,0346	0,0121	0,0121	
339,26	1	0,0251	0,0015	0,0236	—	—	IV
	2	0,0199		0,0368	0,0132	0,0132	
	3	0,0187		0,0513	0,0277	0,0138	
312,52	1	0,0266	0,0014	0,0251	—	—	IV
	2	0,0202		0,0375	0,0124	0,0124	
	3	0.0194		0,0540	0,0298	0,0149	
291,14	1	0,0298	0,0014	0,0284	—	—	IV
	2	0,0235		0,0442	0,0158	0,0158	
	3	0,0215		0,0603	0,0319	0,0158	
274,52	1	0,0325	0,0013	0,0312	—	—	IV
	2	0,0256		0,0486	0,0174	0,0174	
	3	0,0232		0,0657	0,0345	0,0173	

Tabelle V.

Die Gesamt- und Teildämpfungen

Oszillator	Wellenlänge	γ_L	γ_B	γ_0	γ_1
I	640,44	0,0021	0,0106	0,0110	0,0237
I	630,44	0,0021	0,0106	0,0114	0,0241
I	618,62	0,0021	0,0110	0,0123	0,0254
I	595,00	0,0020	0,0110	0,0156	0,0286
I	580,04	0,0020	0,0128	0,0168	0,0316
I	564,00	0,0019	0,0152	0 0198	0,0369
III	554,20	0,0019	0,0106	0.0197	0,0322
III	547,82	0,0019	0,0104	0,0203	0,0326
III	536,80	0,0019	0,0110	0,0203	0,0332
III	529,96	0,0019	0,0116	0,0207	0,0342
III	515,32	0,0019	0,0124	0,0208	0,0351
III	507,12	0,0019	0,0152	0,0206	0,0377
III	485,42	0,0018	0,0134	0,0256	0,0408
IV	460,18	0,0017	0,0154	0,0214	0,0385
IV	448,02	0,0017	0,0156	0,0223	0 0396
IV	427,80	0,0017	0,0162	0,0219	0,0398
IV	412,28	0,0017	0,0150	0,0222	0,0389
IV	391,74	0,0016	0,0184	0 0239	0,0429
IV	370,82	0,0016	0,0200	0,0269	0,0485
IV	372,88	0,0016	0,0090	0,0107	0,0213
IV	353,94	0,0016	0 0104	0,0121	0,0241
IV	339,26	0,0015	0,0101	0,0135	0,0251
IV	312,52	0,0014	0,0115	0,0137	0,0266
IV	291,14	0,0014	0,0126	0,0158	0,0298
IV	274,52	0,0013	0,0138	0,0174	0,0325

gezogene Kurve ist nur durch eine Art Mittelbildung der drei einzelnen Kurven zustande gekommen. Wodurch sich dieses sonderbare Verhalten von γ_B erklären läßt, ist schwer zu sagen. Vor allem sei hier hervorgehoben, daß die Formel (4) für γ nur eine Näherungsformel ist, die möglicherweise nicht mehr streng gültig ist, wenn die Schwingungen etwas unsauber werden, wie das vielleicht in den Gebieten der Fall ist, wo γ_0 stark ansteigt. Bei der Aufnahme der Resonanzkurven ließ sich allerdings kein merklicher Unterschied in ihrer Reinheit konstatieren. Es wäre des weiteren die Frage zu untersuchen, ob die Rückkoppelung der Lecherschen Drähte mit dem Oszillator von Einfluß auf die Berechnung der Dämpfung sein könnte. Aber fürs erste können wir diese Frage zurückstellen, weil auf die Berechnung der Absorption des Wassers der kleine Wert der Brückenabsorption wenig Einfluß hat und weil er daher hierfür nicht genau gegeben zu sein braucht. Ich komme hierauf später noch einmal zurück.

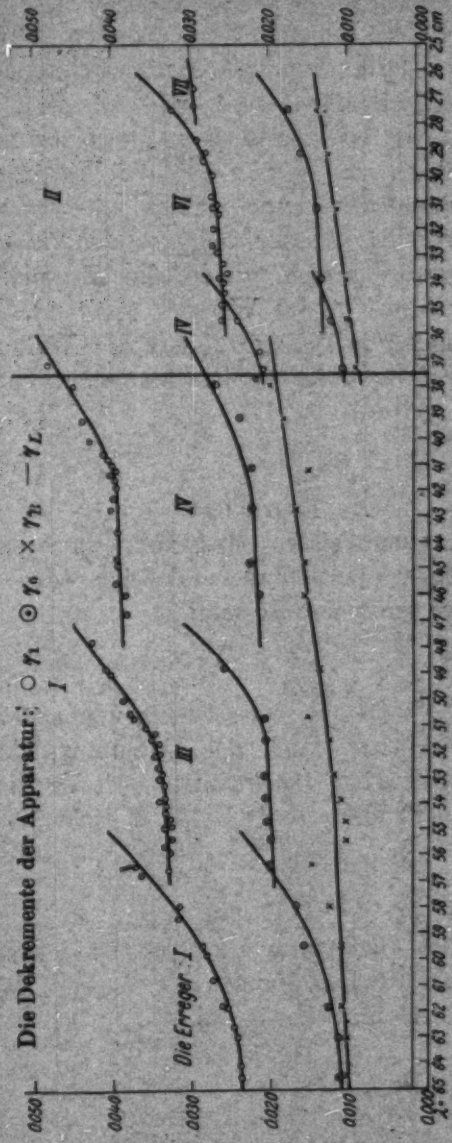


Fig. 10. Die Dekremente.

Die Messungen in Wasser.

III. 1. Zu jeder vollständigen Meßreihe zwecks Errechnung der Dispersion und Absorption wurde wie folgt vorgegangen. Es wurde die erste Resonanzkurve in Luft ($k = 1$) aufgenommen. Sie lieferte dann unter Berücksichtigung der Brückenverkürzung die Wellenlänge in λ_0 und das erste Dämpfungsdekrement γ_1. Die Fig. 10 lieferte dann die dazugehörigen Werte von γ_L, γ_B und γ_0. Es wurde nun die Wassergrenze in den wirklichen ersten Strombauch verlegt und mehrere folgende Resonanzkurven in Wasser aufgenommen ($k = 2, 3, 4$). Vor und nach jeder Meßreihe wurde die Temperatur (t) und das Leitvermögen (l) des Wassers bestimmt. Der Mittelwert der Abschnitte in Wasser liefert die Wellenlänge λ_1, der Quotient aus λ_0 und λ_1 den Brechungsexponenten, denn es ist

$$n = \frac{\lambda_0}{\lambda_1}. \tag{9}$$

2. Die Ergebnisse sind in den Tabb. VI, VIa und VIb zusammengefaßt. Und zwar wurde der bei der betreffenden Temperatur gefundene Brechungsexponent (n_t) auf 17,0° reduziert nach der Formel:

$$n_{17} = n_t + 0{,}020\,(t - 17). \tag{10}$$

3. Die in Wasser aufgenommenen Abschnitte ($k = 2, 3, 4$) liefern nun auch das Dämpfungsdekrement infolge der Absorption im Dielektrikum. Als Verstimmung hat man am k^{ten} Bauch folgende Größe μ zu rechnen

$$\mu = \frac{2d}{\lambda_0 + (k-1)\lambda_1}. \tag{11}$$

Unter Benutzung der Bjerknesschen Formel (3) ergeben sich dann die Dämpfungen $\gamma_2, \gamma_3, \gamma_4$. Nun ist

$$\frac{(k-1)\lambda_1}{\lambda_0 + (k-1)\lambda_1}(\gamma_w - \gamma_B) = \gamma_k - \gamma_1, \tag{12a}$$

$$\gamma_k = \gamma_0 + \gamma_L + \frac{\lambda_0}{\lambda_0 + (k-1)\lambda_1}\gamma_B + \frac{(k-1)\lambda_1}{\lambda_0 + (k-1)\lambda_1}\gamma_w, \tag{12}$$

hierin haben γ_0, γ_L und γ_B dieselbe Bedeutung wie in Formel (4).

Tabelle VI.

Der Brechungsexponent.

Nr.	Oszillator	λ'_0	λ'_0	n_t	t	n_{17}
1	I	322,62	36,00	8,961	17,2	8,965
2	I	313,04	34,78	9,001	14,9	8,959
3	I	309,00	34,18	9,040	13,2	8,964
4	I	303,76	33,74	9,003	15,0	8,963
5	I	299,08	33,20	9,008	14,5	8,958
6	I	292,09	32,51	8,987	15,8	8,959
7	I	283,86	31,61	8,984	15,6	8,956
8	III	283,06	31,44	9,003	15,0	8,963
9	III	279,43	31,14	8,978	16,4	8,961
10	III	278,38	31,00	8,980	15,7	8,954
11	III	275,34	30,48	9,033	14,7	8,987
12	III	274,80	30,44	9,042	15,2	8,006
13	III	273,88	30,31	9,022	15,2	8,986
14	III	272,18	30,42	8,950	16,7	8,944
15	III	270,44	30,22	8,949	15,8	8,925
16	III	269,49	30,08	8,974	14,4	8,922
17	III	266,43	29,91	8,905	16,7	8,899
18	III	264,43	29,76	8,897	16,2	8,881
19	III	262,78	29,62	8,866	16,5	8,856
20	III	260,58	29,56	8,818	17,1	8,820
21	III	260,28	29,51	8,823	17,0	8,823
22	III	258,70	29,22	8,853	17,4	8,847
23	III	256,28	28,90	8,868	17,0	8,868
24	III	255,52	28,54	8,944	16,5	8,934
25	III	253,26	28,24	8,968	16,8	8,954
26	III	249,38	27,80	8,971	16,2	8,955
27	III	234,76	27,31	8,963	16,8	8,959
28	III	238,66	26,61	8,969	16,4	8,957
29	IV	233,52	26,02	8,975	16,3	8,961
30	IV	227,39	25,30	8,987	16,1	8,969
31	IV	223,22	24,90	8,965	16,5	8,955
32	IV	217,31	24,18	8,987	15,9	8,965
33	IV	211,48	23,50	8,999	15,5	8,989
34	IV	209,37	23,30	8,986	16,6	8,978
35	IV	207,94	23,01	9,037	15,1	8,999
36	IV	206,89	23,00	8,994	15,0	8,954
37	IV	205,22	23,25	8,827	15,1	8,809
38	IV	203,84	23,01	8,860	15,8	8,836
39	IV	202,96	22,90	8,863	16,1	8,845
40	IV	199,34	22,31	8,937	16,9	8,935
41	IV	189,54	21,21	8,940	16,8	8,938
42	IV	188,05	20,97	8,968	16,4	8,958
43	IV	183,63	20,49	8,962	16,6	8,954
44	IV	177,11	19,79	8,956	16,9	8,954
45	VI	174,31	19,47	8,953	17,2	8,957
46	VI	171,85	19,08	9,008	16,8	9,004
47	VI	169,25	18,73	9,036	16,0	9,016
48	VI	168,41	18,72	8,996	16,9	8,994

Tabelle VI (Fortsetzung).

Der Brechungsexponent.

Nr.	Oszillator	$\lambda_{0/2}$	$\lambda'_{/2}$	n_t	t	n_{17}
49	VI	166,10	18,50	8,879	16,7	8,973
50	VI	164,34	18,40	8,942	17,3	8,948
51	VI	163,41	18,28	8,939	16,9	8,941
52	VI	159,76	17,94	8,905	16,9	8,903
53	VI	157,19	17,75	8,852	17,4	8,860
54	VI	155,52	17,59	8,842	16,5	8,832
55	VI	154,10	17,33	8,897	16,4	8,885
56	VI	149,68	16,74	8,943	17,0	8,943
57	VI	146,90	16,40	8,958	17,1	8,960
58	VI	145,25	16,18	8,977	16,1	8,959
59	VI	142,86	15,99	8,930	18,2	8,954
60	VI	136,67	15,21	8,985	16,2	8,969

Da ich mit sehr wenig gedämpften Schwingungen und mit genügend großen Intensitäten arbeitete, zeigten alle Meßpunkte der Resonanzkurve in Wasser einen glatten Verlauf und gestatteten es, bis zu $k = 2{,}3$ bzw. $4\gamma_w$ einwandfrei zu ermitteln. Die folgenden Abschnitte begannen schon so schwach zu werden, daß Willkürlichkeiten in ihrer Auswertung nicht auszuschließen gewesen wären.

Tab. VII enthält die ermittelten γ_k und die aus ihnen berechneten Werte von γ_w und $\varkappa'$. Der Absorptionsindex läßt sich aus γ_w ermitteln. Der Wert γ_w gibt die Abnahme der Amplitude einer durch das Wasser gehenden Wellenstrahlung pro Wellenlänge an. Die Intensität J_0 einer Strahlung, die eine Schichtdicke des absorbierenden Mediums von x cm passiert, gehe infolge der Absorption auf

$$J = J_0 \cdot e^{-ax} \tag{13}$$

herunter; dann ist

$$a = \frac{2\lambda_w}{\lambda_1}, \tag{14}$$

wo λ_1 die Wellenlänge in dem betreffenden Medium in Zentimeter bedeutet.

Tabelle VIa.

Errechnung des Brechungsexponenten.

Apparatur I.

Lfd. Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Seite d. Journals	27	28	29	30	31	32	33	62	63	34	65	67
Untere Brücke	718,22	708,64	704,62	700 38	695,70	688,71	680,48	663,18	659,55	675,40	656,46	655,92
Obere Brücke	396,00	396,00	396,00	397,00	397,00	397,00	397,00	380,50	380,50	397,40	381,50	381,50
	322,22	312,64	308,62	303,38	298,70	291,71	283,48	282,68	279,05	278,60	274,96	274,42
$+ d$	0,40	0.40	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38
$\frac{1}{2}$ Wellenl. (Luft)	322,62	313,04	309,00	303,76	299,08	292,09	283,86	283,06	279,43	278,38	275,34	274,80
Wellenlänge	645,24	626,08	618,00	607,52	598,16	584,18	567,72	566,12	558,86	556,76	550,68	549,60
γ_0	0,0237	0,0246	0,0263	0,0283	0,0281	0,0317	0,0361	0,0332	0,0329	0,0338	0,0339	0,0334
t	17,2°	14.9°	13,2°	15°	14,5°	15,6°	15,6°	15°	16,4°	15,7°	14,7°	15,2°
Leitfäh. $\times 10^{-6}$	25	24,5	24	23,5	24,5	24,7	27,2	40.5	42,5	26,3	27,2	28,3
Oszillator	I	I	I	I	I	I	I	III	III	III	III	III
	826,40	743,62	807,34	801,80	—	786,40	—	—	753,15	—	748,10	747,25
	790,40	708,84	773,15	768,00	—	753,90	—	—	722,00	—	717,65	716.90
$\lambda^1/_2 w$	36,00	34,78	34,19	33,80	—	32,50	—	—	31,15	—	30,45	30,35
	790,40	—	773,15	768,00	762,30	753,90	743,90	726,25	722,00	737,60	717,65	716,90
	754,40	—	739,00	734,30	729,10	721,40	712,30	694,80	690,85	706,55	687,10	686,51
$\lambda^2/_2 w$	36,00	—	34,15	33,70	33,20	32,40	31,60	31,45	31,14	31,05	30,55	30,39
	754,40	—	739,00	734,30	729,10	721,40	712,30	694,80	690,85	706,55	687,10	686 55
	718,40	—	704,80	700,57	695,89	688 89	680,67	663,37	659,74	675,58	656,65	656,11
$\lambda^3/_2 w$	36,00	—	34,20	33,73	33,21	32,51	31,68	31,43	31,11	30,98	30,45	30,40
$\frac{1}{2}$ Wellenlänge (Wasser)	36,00	34,78	34,18	33,74	33,20	32,51	31,61	31,44	31,14	31,00	30,48	30,39
n_t	8,961	9,001	9,040	9,003	9,008	8,987	8,984	9,003	8,973	8,980	9,033	9,042
t-Korrektion	4	42	76	40	50	28	28	40	8	26	46	36
$n_{17}{}^0$	8,965	8,959	8,964	8,963	8,958	8,959	8,956	8,963	8,961	8,954	8,987	9,006

Tabelle VIa (Fortsetzung).

Errechnung des Brechungsexponenten.

Apparatur I.

Laufende Nr.	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
Seite des Journals	66	39	35	38	37	36	42	40	41	43	44
Untere Brücke	654,50	645,30	643,26	642,61	639,55	637,55	635,90	633,70	633,40	631,84	629,42
Obere Brücke	381,50	373,50	373,20	373,50	373,50	373,50	373,50	373,50	373,50	373,50	373,50
	273,00	271,80	270,06	269,11	266,05	264,05	262,40	260,20	259,90	258,34	255,92
$+ d$	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,36	0,36
½ Wellenlänge (Luft)	273,38	272,18	270 44	269,49	266,43	264 43	262,78	260,58	260,28	258.70	256,28
Wellenlänge	546,76	544,36	540,88	538.98	532.86	528,86	525,56	521,16	520,56	517,40	512,56
γ_0	0,0326	0,0331	0,0333	0,0338	0,0333	0 0335	0 0341	0,0347	0,0340	0,0338	0,0347
t	15.2°	16 7°	15,8°	14,4°	16,7°	16,2°	16,5°	17,1°	17.0°	16,7°	17°
Leitfähigkeit $\times 10^{-6}$	28 0	42.7	36.7	42,5	41.2	42.8	42.5	43 9	44,5	42,4	42.3
Oszillator	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III
	745,60	736,90	—	732,90	729,50	726.90	—	722,60	—	719,70	716,30
	715,25	706,45	—	702,85	699,60	697,20	—	693 00	—	690,40	687,40
$\lambda/_2\, w$	30,35	30,45	—	30,05	29,90	29,70	—	29.60	—	29,30	28,90
	715,25	706,30	703,90	672,80	699,60	697,20	695,35	693 00	692,60	690,40	687,40
	685,00	675,90	673,65	642,80	669,65	667,50	665,70	663,50	631,10	661,20	658.55
$\lambda^0/_2\, w$	30,25	30,40	30,25	30,05	29,95	29,70	29.65	29.50	29,50	29,20	28.85
	685,00	675,90	673,65	702,85	669.65	667,50	665,70	663,45	663,10	661,20	658,55
	654.69	645,49	643,45	672.80	639,74	637.74	636 08	633 89	633,59	632 02	629,60
$\lambda^2/_2\, w$	30,31	30 41	30,20	30,00	29,91	29,76	29,62	29.56	29,51	29,18	28,95
½ Wellenlänge (Wasser)	30,30	30,42	30,22	30,03	29,92	29,72	29 64	29,55	29,50	29 22	28,90
n_t	9,022	8,950	8,949	8,974	8,905	8,897	8,866	8,818	8,823	8,853	8,868
t-Korrektion	36	6	24	52	6	16	10	2	—	6	—
$n_{17}°$	8,986	8,944	8,925	8,922	8,899	8,881	8,856	8,820	8,823	8,847	8,868

Tabelle VIb.

Errechnung des Brechungsexponenten.

Apparatur I (Fortsetzung).

Laufende Nr.	24	25	26	27	28	29	30	31	32
Seite des Journals	45	46	47	48	49	50	51	52	53
Untere Brücke	628,40	628,90	625,02	620,40	615,80	610,66	604,54	600,38	594,47
Obere Brücke	373,50	376,00	376,00	376,00	377,50	377,50	377,50	377,50	377,50
	254,90	252,90	249,02	244,40	238,30	233,16	227,04	222,88	216,97
$+ d$	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,34	0,34	0,34
$\frac{1}{2}$ Wellenlänge (Luft)	255,26	253,26	249,38	244,76	238,66	233,52	227,38	223,22	217,31
Wellenlänge	510,52	506,52	498,76	489,52	477,32	467,04	454,76	446,44	434,62
γ_0	0,0358	0,0382	0,0391	0,0404	0,0401	0,0384	0,0396	0,0395	0,0391
t	16,5°	16,3°	16,2°	16,8°	16,4°	16,3°	16,1°	16,5°	15,9°
Leitfähigkeit $\times 10^{-6}$	44,5	43,7	39,0	39,2	39,5	40,8	40,8	47,2	44,5
Oszillator	III	III	III	III	III	IV	IV	IV	IV
	714,20	713,80	708,60	702,50	695,80	688,90	680,60	675,25	667,20
	685,60	685,60	680,80	675,20	669,25	662,90	655,80	650,80	643,00
$\frac{1}{2}\lambda_1$	28,60	28,20	27,80	27,30	26,55	26,00	25,80	24,95	24,20
	685,60	685,60	680,80	675,20	669,25	662,90	655,80	650,80	643,00
	657,10	657,30	653,00	647,90	642,60	636,85	630,00	625,45	618,80
$\frac{1}{2}\lambda_2$	28,50	28,30	27,80	27,30	26,65	26,05	25,80	24,85	24,20
	657,10	657,30	653,00	647,90	642,60	636,85	630,00	625,45	618,80
	628,58	629,08	625,20	620,58	615,98	610,84	604,71	600,55	594,64
$\frac{1}{2}\lambda_3$	28,52	28,22	27,80	27,32	26,62	26,01	25,29	24,90	24,16
$\frac{1}{4}$ Wellenlänge (Wasser)	28,54	28,24	27,80	27,31	26,61	26,02	25,30	24,90	24,18
n_t	8,944	8,968	8,971	8,963	8,969	8,975	8,987	8,965	8,987
t-Korrektion	10	14	16	4	12	14	18	10	22
$n_{11}°$	8,934	8,954	8,955	8,959	8,957	8,961	8,959	8,955	8,965

Tabelle VIb (Fortsetzung).

Errechnung des Brechungsexponenten.

Apparatur I (Fortsetzung).

Laufende Nr.	33	34	35	36	37	38	39	40	41
Seite des Journals	54	60	55	59	57	56	58	61	64
Untere Brücke	588,64	588,53	585,10	587,05	585,38	580,50	583,12	578,50	569,70
Obere Brücke	377,50	379,50	277,50	380,50	380,50	377,00	380,50	379,50	380,50
	211,14	209,03	207,60	206,55	204,88	203,50	202,62	199,00	189,20
$+ d$	0,34	0,24	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34
$\frac{1}{2}$ Wellenlänge (Luft)	211,48	209,37	207,94	206,89	205,22	203,84	202,96	199,34	189,54
Wellenlänge	422,96	418,74	415,88	413,78	410,44	407,68	405,92	398,68	379,08
γ_0	0,0397	0,0392	0,0393	0,0400	0,0402	0,0408	0,0414	0,0433	0,0443
t	15,5°	16,6°	15,1°	15,0°	15,1°	15,8°	16,1°	16,2°	16,8°
Leitfähigkeit $\times 10^{-6}$	45,5	45,7	46,6	42,3	43,3	42,6	42,2	40,8	44,1
Oszillator	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV
	659,30	658,60	654,30	656,20	655,30	649,70	—	645,60	633,50
	635,80	635,30	631,30	633,20	632,10	626,70	—	623,30	612,30
$\frac{1}{2}\lambda_1$	23,50	23,30	23,00	23,00	23,20	23,00	—	22,30	21,20
	635,80	635,30	631,30	633,20	632,10	626,70	629,10	623,30	612,30
	612,30	612,00	608,30	610,25	608,80	603,70	606,20	601,00	591,10
$\frac{1}{2}\lambda_2$	23,50	23,30	23,00	22,95	23,30	23,00	22,90	22,30	21,20
	612,30	612,00	608,30	610,25	608,80	603,70	606,20	601,00	591,10
	588,81	588,70	585,27	587,22	585,55	580,67	583,29	578,67	569,87
$\frac{1}{2}\lambda_3$	23,49	23,30	23,03	23,03	23,25	23,03	22,91	22,33	21,23
$\frac{1}{2}$ Wellenlänge (Wasser)	23,50	23,30	23,01	23,00	23,25	23,01	22,90	22,31	21,21
n_t	8,999	8,986	9,037	8,994	8,827	8,860	8,863	8,937	8,940
t-Korrektion	30	8	38	40	18	24	18	4	2
$n_{17}°$	8,969	8,978	8,999	8,954	8,809	8,836	8,845	8,935	8,938

Tabelle VIc.

Errechnung des Brechungsexponenten.

Apparatur II.

Laufende Nr.	42	43	44	45	46	47	48	49	50
Seite des Journals	78	79	80	81	83	84	85	86	87
Untere Brücke	713,08	709,06	702,40	700,35	700,29	697,84	697,00	694,19	692,79
Obere Brücke	525,60	526,00	525,85	526,60	529,00	529,15	529,15	528,65	529,00
	187,48	183,06	176,55	173,75	171,29	168,69	167,85	165,54	163,79
$+d$	0,57	0,57	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,55
$\frac{1}{2}$ Wellenlänge (Luft)	188,05	183,63	177,11	174,31	171,85	169,25	168,41	166,10	164,34
Wellenlänge	376,10	367,26	354,22	348,62	343,70	338,50	336,82	332,20	328,68
γ_0	0,0219	0,0215	0,0259	0,0262	0,0243	0,0256	0,0253	0,0257	0,0264
t	16,4°	16,6°	16,9°	17,2°	16,8°	16,0°	16,9°	16,7°	17,3°
Leitfähigkeit $\times 10^{-6}$	25,1	22,1	19,6	23,2	20,1	20,4	20,4	19,9	20,4
Oszillator	IV	IV	VI	VI	VI	VI	VI	VI	VI
	776,55	771,10	762,30	759,35	759,09	—	753,00	749,50	747,75
	755,60	750,61	742,50	739,87	739,99	—	734,30	731,00	729,37
$\frac{1}{2}\lambda_1$	20,95	20,49	19,80	19,48	19,10	—	18,70	18,50	18,38
	755,60	750,61	742,50	739,87	739,99	735,11	734,32	731,00	729,37
	734,63	730,13	722,75	720,40	720,95	716,40	715,60	712,50	711,00
$\frac{1}{2}\lambda_2$	20,97	20,48	19,75	19,47	19,05	18,71	18,72	18,50	18,37
	734,63	730,13	722,75	720,46	720,94	716,40	715,60	712,50	711,00
	713,65	709,62	702,96	700,91	700,85	697,66	696,86	694,00	692,60
$\frac{1}{2}\lambda_3$	20,98	20,51	19,79	19,49	19,09	18,74	18,74	18,50	18,40
$\frac{1}{2}$ Wellenlänge (Wasser)	20,97	20,49	19,78	19,47	19,08	18,73	18,72	18,50	18,38
n_t	8,968	8,962	8,956	8,953	9,008	9,036	8,996	8,979	8,942
$n_{17}°$	8,958	8,954	8,954	8,957	9,004	9,016	8,994	8,973	8,948

Tabelle VIc (Fortsetzung).

Errechnung des Brechungsexponenten.

Apparatur II.

Laufende Nr.	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
Seite des Journals	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97
Untere Brücke	691,86	688,71	686,14	684,67	684,56	679,44	675,76	673,96	670,92	666,34
Obere Brücke	529,00	529,50	529,50	529,70	531,00	530,30	529,40	529,25	528,60	530,20
	162,86	159,21	156,64	154,97	153,56	149,14	146,36	144,71	142,32	136,14
$+ d$	0,55	0,55	0,55	0,55	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54	0,53
$\frac{1}{2}$ Wellenlänge (Luft)	163,41	159,76	157,19	155,52	154,10	149,68	146,90	145,25	142,86	136,67
Wellenlänge	326,82	319,52	314,38	311,04	308,20	299,36	293,80	290,50	285,72	273,34
γ_0	0,0272	0,0267	0,0262	0,0265	0,0269	0,0273	0,0281	0,0298	0,0289	0,0238
t	16,9°	16,9°	17,4°	16,5°	16,4°	17,0°	17,1°	16,1°	18,2°	16,2°
Leitfähigkeit $\times 10^{-6}$	19,6	23,4	22,6	23,6	21,4	19,9	20,4	19,6	19,9	18,4
Oszillator	VI	VI	VI	VI	VI	VI	VI	VI	VI	VII
	746,50	742,35	739,23	—	736,35	729,45	—	722,30	718,70	—
	728,22	724,40	721,45	—	719,05	712,70	—	706,10	702,70	—
$\frac{1}{2}\lambda_1$	18,28	17,95	17,78	—	17,30	16,75	—	16,20	16,00	—
	728,22	724,40	721,45	719,65	719,05	712,70	708,35	706,10	702,70	696,55
	709,95	706,45	703,70	702,05	701,70	695,95	691,95	689,94	686,70	681,35
$\frac{1}{2}\lambda_2$	18,21	17,95	17,75	17,60	17,35	16,75	16,40	16,16	16,00	15,20
	709,95	706,45	703,70	702,05	701,70	695,95	691,95	689,94	686,70	681,35
	691,67	688,52	685,95	684,48	684,36	679,24	675,56	673,76	670,72	666,13
$\frac{1}{2}\lambda_3$	18,28	17,93	17,75	17,57	17,34	16,71	16,39	16,18	15,98	15,22
$\frac{1}{2}$ Wellenlänge (Wasser)	18,28	17,94	17,76	17,59	17,33	16,74	16,40	16,18	15,99	15,21
n_t	8,939	8,905	8,852	8,842	8,897	8,948	8,958	8,977	8,930	8,985
$n_{17}{}^0$	8,941	8,908	8,860	8,832	8,885	8,943	8,960	8,959	8,954	8,969

Tabelle VII.

Der Absorptionsindex.

Nr.	λ in mm	k	γ	γ_w	$\varkappa'$	n_{17}
1.	645,24	1	0,0287	—		
		2	0,0294	0,067		
		3	0,0339	0,067		
		4	0,0359	0,060	0,0103	8,965
2	618,00	1	0,0257	—		
		2	0,0323	0,077		
		3	0,0372	0,075		
		4	0,0411	0,074	0,0118	8,964
3	607 52	1	0,0273	—		
		2	0,0341	0,079		
		3	0,0391	0,076		
		4	0,0442	0,080	0,0124	8,963
4	584,18	1	0,0314	—		
		2	0,0382	0,081		
		3	8,0436	0,080		
		4	0,0519	0,090	0,0132	8,959
5	566,12	1	0,0325	—		
		2	0,0393	0,082		
		3	0,0474	0,092	0,0139	8,963
6	558,86	1	0,0329	—		
		2	0,0375	0,050		
		3	0,0407	0,053		
		4	0,0441	0,055	0.0085	8,961
7	550,68	1	0,0330	—		
		2	0,0348	0,029		
		3	0,0365	0,030		
		4	0,0389	0,029	0,0048	8,987
8	549,60	1	0,0334	—		
		2	0,0348	0,025		
		3	0,0364	0,027		
		4	0,0370	0,027	0,0043	9,006
9	546,76	1	0,0326	—		
		2	0,0382	0,066		
		3	0.0427	0,062		
		4	0,0470	0,068	0,0103	8,986
10	538,98	1	0,0338	—		
		2	0,0426	0,099		
		3	0,0510	0,106		
		4	0,0570	0,102	0,0162	8,922
11	528,86	1	0,0335	—		
		2	0,0534	0,209		
		3	0,0642	0,186	0,0311	8,881
12	521,16	1	0,0347	—		
		2	0,0606	0,265		
		3	0,0795	0,254	0,0412	8,820
13	512,56	1	0,0347	—		
		2	0,0551	0,214		
		3	0,0703	0,206	0,0334	8,868

Tabelle VII (Fortsetzung).

Nr.	λ in mm	k	γ	γ_∞	$\varkappa'$	n_{17}
14	506,52	1	0,0382	—		
		2	0,0526	0,159		
		3	0,0644	0,159	0,0253	8,954
15	498,16	1	0,0382	—		
		2	0,0472	0,103		
		3	0,0562	0,112	0,0170	8,955
16	489,52	1	0.0404	—		
		2	0,0478	0,085		
		3	0,0548	0,092		
		4	0,0557	0,075	0,0140	8,959
17	477,32	1	0,0401	—		
		2	0,0483	0,091		
		3	0,0554	0,095	0,0148	8,957
18	454,76	1	0,0396	—		
		2	0,0426	0,115		
		3	6,0567	0,110	0,0179	8,969
19	434,62	1	0,0391	—		
		2	0,0527	0,147		
		3	0,0604	0,133	0,0223	8,965
20	422,96	1	0,0397	—		
		2	0,0422	0,116		
		3	0,0614	0,140	0,0201	8,969
21	415,88	1	0,0393	—		
		2	0,0463	0,099		
		3	0,0506	0,087	0,0149	8,999
22	413,78	1	0,0400	—		
		2	0,0660	0,276		
		3	0,0811	0,242	0,0413	8,954
23	410,44	1	0,0402	—		
		2	0,0824	0,432		
		3	0,1115	0,406	0,0667	8,809
24	407,68	1	0,0408	—		
		2	0,0560	0,167		
		3	0,0687	0,168	0,0270	8,836
25	398,68	1	0.0433	—		
		2	0,0614	0,199		
		3	0,0739	0,184	0,0360	8,935
26	379,08	1	0,0443	—		
		2	0.0631	0,205		
		3	0,0771	0,199	0,0322	8,938
27	376,10	1	0,0219	—		
		2	0,0345	0,136		
		3	0,0423	0,122	0,0205	8,958
28	367,26	1	0,0215	—		
		2	0,0336	0,130		
		3	0,0428	0,127	0,0206	8,954
29	348,62	1	0,0262	—		
		2	0,0416	0,165		
		3	0,0532	0,159	0,0258	8,957
30	343,70	1	0,0243	—		
		2	0,0404	0,174		
		3	0,0523	0,164	0,0270	9,004

Tabelle VII (Fortsetzung).

Nr.	λ in mm	k	γ	γ_w	$\varkappa'$	n_{17}
31	338,50	1	0,0256	—		
		2	0,0344	0.100		
		3	0,0400	0,091	0,0153	9,016
32	336,82	1	0,0253	—		
		2	0,0313	0,072		
		3	0,0413	0,098	0,0135	8,994
33	328,68	1	0,0264	—		
		2	0,0457	0,202		
		3	0,0651	0,222	0,0339	8,948
34	319,52	1	0,0267	—		
		2	0,0507	0,250		
		3	0,0753	0,277	0,0419	8,903
35	311,04	1	0,0265	—		
		2	0,0517	0,261		
		3	0,0780	0,290	0,0440	8,832
36	308,20	1	0,0269	—		
		2	0,0373	0,115		
		3	0,0465	0,118	0,0116	8,885
37	299,36	1	0,0298	—		
		2	0,0362	0,076		
		3	0,0499	0,122	0,0150	8,943
38	273,34	1	0,0298	—		
		2	0.0470	0,185		
		3	0,0631	0,196	0,0302	8,969

Der komplexe Brechungsexponent heiße n', so ist

15) $$n' = n(1 - i\varkappa')$$

und daher ist der Absorptionsindex

(16) $$\varkappa' = \frac{\gamma w}{2\pi} .$$

Da vor und nach jeder Meßreihe die Leitfähigkeit gemessen wurde, kann man aus $\varkappa'$ auch den Absorptionsindex des reinen Wassers $\varkappa$ berechnen. Es ist nämlich der Absorptionsindex $\varkappa_s$ einer Salzlösung von der Leitfähigkeit l

(17) $$\varkappa_s = \frac{l \cdot 30 \cdot \lambda_1}{n} .$$

Man erhält also den Absorptionsindex des reinen Wassers unter Benutzung von (17) nach der Formel:

(18) $$\varkappa = \varkappa' - \varkappa_s .$$

Die Auswertung dieser beiden Formeln für meine Messungen zeigt die Tab. VIII.

Tabelle VIII.

Der Absorptionsindex des reinen Wassers.

λ_0	λ_1	n_{17}	$\varkappa'$	$l \cdot 10^{-6}$	$\varkappa$
645,24	72,00	8,965	0,0103	25,0	0,0097
618,00	68,36	8,964	0,0118	24,0	9,0113
607,52	67,48	8,963	0,0124	23,5	0,0119
584,18	65,02	8,959	0,0132	24,7	0,0127
566,12	62,88	8,963	0,0139	40,5	0,0130
558,86	62,28	8,961	0,0085	42,5	0,0076
550,68	60,96	8,987	0,0048	27,2	0,0043
549,60	60,78	9,006	0,0048	28,8	0,0042
546,76	60,62	8,986	0,0103	28,0	0,0097
538,98	60,06	8,922	0,0162	42,5	0,0153
528,86	59,44	8,881	0,0311	42,8	0,0303
521,16	59,10	8,820	0,0412	43,9	0,0403
512,56	57,90	8,868	0,0334	42,3	0,0326
506,52	56,48	8,954	0,0253	43,7	0,0244
498,76	55,80	8,955	0,0170	39,0	0,0163
489,52	54,31	8,959	0,0140	39,2	0,0133
477,32	53,22	8,957	0,0148	39,5	0,0141
454,76	50,60	8,969	0,0179	40,8	0,0172
434,62	48,36	8,965	0,0223	44,5	0,0216
422,96	47,00	8,969	0,0201	45,5	0,0194
415,88	46,02	8,999	0,0149	46,6	0,0142
413,78	46,00	8,954	0,0413	42,3	0,0407
410,44	46,50	8,809	0,0667	43,3	0,0660
407,68	46,02	8,836	0,0270	42,6	0,0264
398,68	44,62	8,935	0,0360	40,8	0,0354
379,08	42,42	8,938	0,0322	44,1	0,0316
376,10	41,94	8,958	0,0205	25,1	0,0202
367,26	40,98	8,954	0,0206	22,1	0,0203
348,62	38,94	8,957	0,0258	23,2	0,0255
343,70	38,16	9,004	0,0270	20,1	0,0268
338,50	37,46	9,016	0,0153	20,4	0,0151
336,82	37,52	8,994	0,0135	20,4	0,0133
328,68	36,76	8,948	0,0339	20,4	0,0336
319,52	35,88	8,903	0,0419	23,4	0,0416
311,04	35,18	8,832	0,0440	23,6	0,0437
308,20	34,66	8,885	0,0185	21,4	0,0183
299,36	33,48	8,943	0,0150	19,9	0,0148
273,34	30,42	8,969	0,0302	18,4	0,0309

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind auf der Fig. 11 graphisch dargestellt. Die Kurve des Brechungsexponenten zeigt deutlich drei Streifen anomaler Dispersion in dem untersuchten Intervall, und zwar bei

$$\lambda = 549 - 521; \quad \lambda = 417 - 411; \quad \lambda = 341 - 312 \text{ mm}.$$

Der Charakter dieser Dispersionsstreifen ist bei dem ersten und dritten ziemlich der gleiche; der zweite hingegen fällt

wegen der schnellen Abnahme der n-Werte nach kürzeren Wellen besonders auf. In einem Bereich von wenigen Millimetern fällt hier der Brechungsexponent von $n = 9{,}0$ bis 8,8,

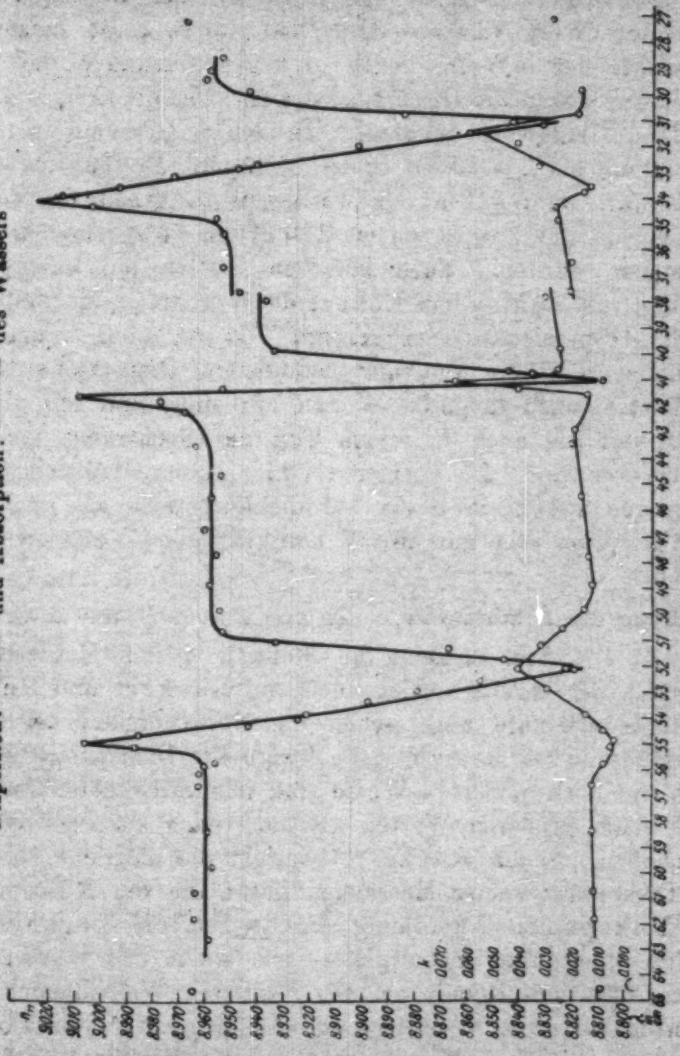


Fig. 11. Die Dispersions- und Absorptionskurve.

während bei den beiden anderen Dispersionsstreifen bei etwa gleicher Differenz des Brechungsexponenten die Breite 30 mm beträgt. Man muß also bei der Untersuchung des Wasserspektrums die Messungen sehr dicht legen, um den wirklichen

Verlauf des Brechungsexponenten einwandfrei feststellen zu können. Aus diesem Grunde darf man schwerlich mit Rückert[1]) sagen, daß der Brechungsexponent in dem von ihm untersuchten Bereich den innerhalb der Fehlergrenzen konstanten Wert von $n = 8{,}964$ hat; denn seine einzelnen Meßpunkte der n-Werte liegen so weit auseinander, daß ihm eventuell vorhandene Dispersionsstreifen von der Art, wie ich sie fand, entgehen mußten. In einer Bereichweite von $\lambda = 250$ cm bis $\lambda = 60$ cm finden sich nur 15 Rückertsche Werte vor, während in der vorliegenden Arbeit in einem Bereich von nur $\lambda = 64$ cm bis $\lambda = 27$ cm 60 Messungen vorgenommen wurden. Nach kürzeren Wellen hin haben die Arbeiten von Möbius und Eckert das Vorhandensein weiterer, starker Dispersionsstreifen gezeigt. Es ist wohl kaum anzunehmen, daß die von mir gefundenen Dispersionsstreifen die letzten nach längeren Wellen hin sind, und ich glaube sicher, daß sie auch in jenem Teil des Spektrums noch zu konstatieren sind. Im übrigen sei hier betont, daß sich meine Messungen sowohl in bezug auf die Dispersion als auch auf die Absorption sehr gut an die Rückertschen Messungen anschließen.

Stellung der Resultate zu denen von Rückert und Rukop.

IV. Die Fig. 12 zeigt die Stellung meiner Meßresultate innerhalb der bereits vorliegenden von Rückert und Rukop. Letzterer erkannte auch schon die Notwendigkeit der Meßpunkthäufung zwecks Auffindung eventueller Dispersionsstreifen. Doch die Rukopschen n-Werte sind meines Erachtens sowohl etwas nach größeren Werten als auch nach kürzeren Wellen verschoben. Schon Rückert bespricht die mögliche Ursache der Diskrepanz seiner Messungen gegen die von Rukop. In der Rukopschen Anordnung durchsetzen die Lecherschen Drähte eine dünne Ebonitplatte, ehe sie in das Wasser eintraten. Da nun Ebonit bei den benutzten Wellenlängen verhältnismäßig stark absorbiert, so wäre es nicht ausgeschlossen, daß durch die Zwischenschaltung der Ebonitplatte die Länge der gemessenen Abschnitte beeinflußt wurde. Des weiteren scheint mir auch die Brückenverkürzung nicht genau genug

1) E. Rückert, a. a. O. S. 175.

bestimmt worden zu sein. Aus diesen Gründen erscheint das Rukopsche Spektrum des Wassers etwas verwaschen. Man kann aber auch in der von Rukop gefundenen Kurve deutlich drei Streifen anomaler Dispersion erkennen, die allerdings gegen die von mir gefundenen Streifen jedesmal um etwa 2 cm nach den kürzeren Wellen hin verschoben erscheinen. Hierbei möchte ich es aber offen lassen, ob nicht der letzte und größte Abfall der Rukopschen Messungen zu zwei getrennten Dispersionsstreifen gehört. Hier werden hoffentlich bald weitere Arbeiten Klarheit schaffen. Der von mir angefertigte Satz von Oszillatoren (Fig. 5) gestattet es, das Spektrum mit großer Exaktheit bei fast monochromatischer Strahlung bis zu 12 cm Wellenlänge zu verfolgen, so daß der Anschluß bis an die Eckerschen optischen Messungen mit Hilfe der Drahtwellen zu ermöglichen ist. Auch die Ursache, welche die Verschiebung der Rukopschen Streifen

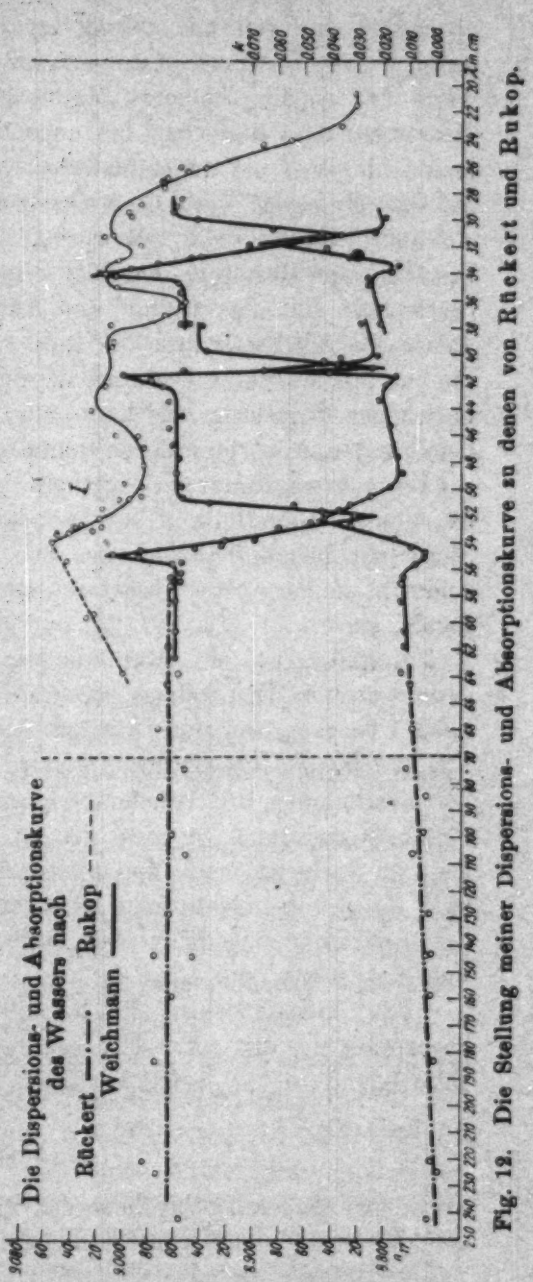


Fig. 12. Die Stellung meiner Dispersions- und Absorptionskurve zu denen von Rückert und Rukop.

gegenüber den von mir gefundenen hervorgebracht hat, muß durch weitere Untersuchungen erst aufgeklärt werden; möglicherweise sind es die Temperaturunterschiede.[1]) Die Rukopschen Messungen sind durchweg bei ungefähr 19 bis 20° angestellt, meine hingegen bei ungefähr 16°. Gewissermaßen die „Probe auf das Exempel" der Dispersionsmessungen liefert die Feststellung der selektiven Absorption. Meine Absorptionskurve bestätigt die Resultate der Dispersion auf das beste. Allerdings läßt sich das Fallen des Absorptionsindex vor jedem anormalen Anstieg schwer erklären. Wahrscheinlich bedürfen die von mir benutzten Formeln, die nur Näherungsformeln sind, noch einer Korrektur. Es kann sein, daß die sehr starke Dispersion den Absorptionskoeffizienten ein wenig fälscht, denn die Formeln sind unter der Annahme eines konstanten Brechungsexponenten aufgestellt. Trotzdem kann man aber mit voller Sicherheit behaupten, daß ein Streifen anomaler Dispersion zugleich immer ein Absorptionsstreifen, eine Absorptionsbande, ist.

Auffällig ist ein zwar kleiner, aber deutlicher Sprung sowohl in der Dispersions- als auch in der Absorptionskurve beim Übergang von der I. zur II. Apparatur (vgl. Fig. 11, bei $\lambda = 375$ mm). Ich vermute, daß hier ein kleiner Fehler in der Bestimmung der Brückenverkürzung die Ursache ist. Die Brückenverkürzung gewinnt um so mehr Einfluß, je weiter man im Spektrum nach den kurzen Wellen fortschreitet. Man muß die Brückenverkürzung sehr genau bestimmen, wenn man das Spektrum mit Hilfe der Drahtwellen in diesem Sinne weiter verfolgen will.

Der kleine Fehler in der Bestimmung der Brückenabsorption γ_B, der auf S. 527 erwähnt worden ist, hat auf die Berechnung von γ_w wenig Einfluß. Es ist nämlich:

$$\gamma_w = (\gamma_k - \gamma_1) \cdot \left(\frac{n}{k-1} + 1\right) + \gamma_B,$$

wo n der Brechungsexponent ist. Der Fehler von γ_B kann erst in der dritten Dezimale liegen. Folglich kann sich für

1) Die mir nach Drucklegung dieser Arbeit von Hrn. Konstantin Iwanow, Sofia, übermittelten Untersuchungen konnten leider keine Berücksichtigung mehr finden (vgl. Ann. d. Phys. 65. S. 481. 1921).

γ_w, wenn man mit einem falschen γ_B rechnet, höchstens ein Fehler von einigen Prozenten ergeben, nicht größer als die anderen Unsicherheiten der Absorptionsmessungen.

Resultate.

C. Zusammenfassend läßt sich von der vorliegenden Arbeit sagen:

1. Die Methode des Paralleldrahtsystems ist so umgestaltet worden, daß sie eine Bestimmung des Brechungsexponenten von Flüssigkeiten mit einer Genauigkeit von 0,5 Promille gestattet.

2. Es sind Erreger konstruiert worden, die es gestatten, eine fast monochromatische Strahlung bis zu $\lambda = 12$ cm mit genügender Intensität zu erzeugen. Die Resonanzkurven zeigen einen äußerst glatten Verlauf und ein Dekrement, das im allgemeinen 0,04 nicht übersteigt. Die Breite der Spektrallinie liegt dementsprechend nur wenig über $\Delta\lambda = 1$ mm.

3. Im Spektrum des Wassers wurden im Intervall von $\lambda = 65$ cm bis $\lambda = 27$ cm drei Streifen anomaler Dispersion gefunden, die zugleich drei Absorptionsbanden sind. Die Breite der beiden äußeren Banden beträgt rund $\Delta\lambda = 2$ cm und 3 cm. Die mittlere Bande ist schärfer, für sie ist ungefähr $\Delta\lambda = 0{,}5$ cm.

4. Die Ergebnisse meiner Untersuchungen machen es wahrscheinlich, daß das Wasser für diese langen Wellen ein richtiges Bandenabsorptionsspektrum besitzt, das sich auch in das langwelligere Spektrum des Wassers fortsetzt. Daß Rückert keine Banden fand, kann sehr wohl seine Ursache darin haben, daß seine Meßpunkte zu weit auseinander liegen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Hrn. Geheimen Regierungsrat Professor Dr. G. Mie für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie vor allem für die liebenswürdige Beratung bei ihrer Ausführung meinen ergebensten Dank auszusprechen. Auch Hrn. Professor Dr. Herweg danke ich für das meiner Arbeit allzeit entgegengebrachte Interesse und für die mir erteilten Ratschläge.

(Eingegangen 28. November 1921.)

2. *Über den Wirkungsquerschnitt der Gasmoleküle gegenüber langsamen Elektronen. I. Fortsetzung*[1]; *von Carl Ramsauer.*

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg.)

I. Vorbemerkung.

Die im Teil I für geringe Elektronengeschwindigkeiten gefundene außerordentliche Kleinheit des molekularen Wirkungsquerschnittes beim Argon, d. h. desjenigen Querschnittes, welcher in irgendeiner Weise auf das passierende Elektron einwirkt, ist so überraschend und andererseits so wichtig, daß eine Nachprüfung auf erweiterter Grundlage erforderlich erschien, obgleich eine Bestätigung in gewissem Sinne schon durch die nach ganz anderer Methode ausgeführten Versuche von Hrn. H. F. Mayer vorlag.[2]) Diese hier folgende Erweiterung erstreckt sich nach zwei Richtungen: 1. die Variation der Elektronengeschwindigkeit durch die Einführung beschleunigender Felder und 2. die möglichste Ausdehnung der Messungen auf die übrigen Edelgase. In letzterer Beziehung gelangten bisher zur Untersuchung Helium, Neon und Argon; Krypton und Xenon sollen, sobald sie erhältlich sind, den Gegenstand einer II. Fortsetzung bilden.

II. Versuchsanordnung

1. *Das Meßkästchen.* Es handelt sich um die gleiche Aufgabe wie im Teil I, nämlich um die Auffangung der Elektronen nach Durchlaufung zweier ungleich langer Kreisbahnen für je zwei verschiedene Drucke, unter dem Einfluß eines magnetischen Feldes. Dabei dürfen aber nicht, wie im Teil I, zwei getrennte

1) Vgl. Ann. d. Phys. **64**. S. 513—540. 1921, wo S. 534 und 536 bereits auf diese Fortsetzung verwiesen ist. Dieser I. Teil wird im weiteren Texte kurz als Teil I angeführt. Die benutzte Methode ist schon 1914 eingeführt (vgl. Ann. d. Phys. **45**. S. 1000, Anm. 1. 1914).

2) H. F. Mayer, Ann. d. Phys. **64**. S. 451. 1921.

Kreisbahnen benutzt werden, da es sonst unmöglich sein würde, den Einfluß der Elektronenbeschleunigung bei beiden Wegen *genau gleich* zu gestalten. Nach längeren Vorversuchen bewährte sich folgende Anordnung (vgl. Fig. 1).

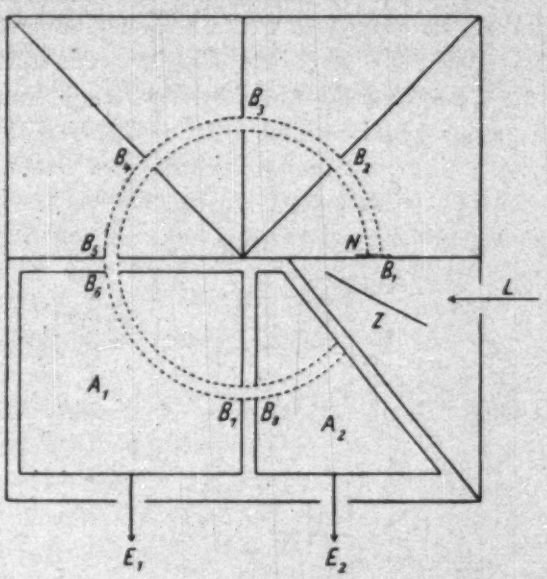


Fig. 1.

Der Lichtstrahl L fällt auf die isolierte Zinkplatte Z. Die ausgelösten Elektronen werden durch die negative Aufladung P der Zinkplatte (zwischen 1 und 50 Volt) gegenüber dem geerdeten, ganz aus Messing bestehenden Gesamtsystem beschleunigt und gelangen zum Teil auf die mit zwei Netzen N bedeckte Blendenöffnung B_1.

B_1 ist die für die Messung in Frage kommende Ausgangsstelle der Elektronen. Die Elektronengeschwindigkeiten liegen in einer gewissen Verteilung, welche durch den Bereich der Anfangsgeschwindigkeiten und durch das Kontaktpotential Zink-Messing bedingt wird, in der Nähe von P, die Elektronenrichtungen gehen divergent von B_1 aus, nähern sich aber im ganzen der Normalen der Netzebene und zwar um so mehr, je größer P ist. Irgendwelche Anforderungen an die Geschwindigkeits- oder Richtungshomogenität der Strahlen brauchen dabei, wie aus dem folgenden hervorgeht, nicht gestellt zu werden.

Bei Anlegung eines passenden senkrecht zur Zeichenebene stehenden Magnetfeldes (vgl. Teil I) werden die Strahlen der zugehörigen Geschwindigkeit auf der punktiert gezeichneten Kreisbahn von 20 mm mittlerem Durchmesser, 1 mm Breite und 8 mm Höhe (senkrecht zur Zeichenebene gemessen) durch die Blenden B_2 bis B_8 geleitet, von welchen außer B_1 nur B_3, B_5 und B_7 genaue, die Kreisbahn bestimmende Lage und Dimension haben, während die übrigen Blenden um einige Zehntel Millimeter größer gehalten sind.

A_1 und A_2 sind zwei Auffangekäfige, von denen jeder mit einem besonderen Elektrometer E_1 bzw. E_2 verbunden werden kann. Erdet man A_1 und benutzt man A_2 mit E_2 zur Auffangung der Elektronen, so erhält man alle Elektronen J, welche den $^3/_4$-Kreis von B_1 bis B_8 zurückgelegt haben. Verbindet man A_1 und A_2 miteinander und beide mit E_1, so erhält man alle Elektronen i, welche den $^1/_2$-Kreis von B_1 bis B_6 zurückgelegt haben. (Der große Buchstabe J ist hierbei für den größeren Weg, der kleine Buchstabe i für den kleineren Weg im Anschluß an Teil I gewählt.) Diese beiden Werte J und i erhält man aber auch und zwar auf *einmal*, wenn man beide Auffangekäfige mit je einem Elektrometer verwendet. Dann ist nämlich J die Elektronenmenge, welche in A_2 aufgefangen wird, und i die Summe der Elektronenmengen, welche in A_1 und A_2 aufgefangen werden. Die letztere Meßart arbeitet doppelt so schnell wie die erstere, was bei der großen Anzahl der nötigen Messungen und den mit der Zeit wachsenden Fehlerquellen höchst erwünscht ist. Natürlich müssen stets J und i im gleichen Maße unter Berücksichtigung der speziellen Mengenempfindlichkeiten von E_1 und E_2 ausgedrückt werden.

Bei den jetzt folgenden Punkten 2 bis 7 gelten sinngemäß die Bemerkungen des Teils I unter den gleichen Nummern, soweit nicht Abweichendes besonders betont ist.

2. *Die Strahlungsquelle.* Benutzt wurde nur die Quarzquecksilberlampe; im übrigen vgl. Teil I.

3. *Das Magnetfeld.* Die allgemeine Zahlenbeziehung zwischen Voltgeschwindigkeit und Spulenstrom wurde aus denjenigen Magnetfeldern, welche für die verschiedenen Beschleunigungsspannungen P die maximalen Elektronenmengen in den Auffangekäfigen ergeben, berechnet (50 Volt entsprechen

2,36 Weber). Die im weiteren Verlauf der Arbeit angegebenen Geschwindigkeiten sind nicht unmittelbar gleich den angelegten Beschleunigungsspannungen, sondern werden stets aus den zugehörigen Magnetfeldern berechnet. Im übrigen vgl. auch Teil I.

4. *Das Vakuum.* Für das Hauptvakuum wurde eine vorzüglich wirkende Quecksilberdampfstrahlpumpe benutzt, für deren Überlassung ich Hrn. Dr. Hochheim von der Badischen Anilin- und Sodafabrik auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen möchte. Als Vorpumpe diente eine rotierende Gaedesche Quecksilberpumpe. Im übrigen vgl. Teil I.

5. *Gaseinführung und Druckmessung.* Bei der Druckmessung wurde die im Teil I beschriebene Unterteilungsmethode und das Kompressionsmanometer (bis $^1/_{100000}$ mm) nebeneinander benutzt, letzteres in stärkerem Maße wie in Teil I. Im übrigen vgl. Teil I.

6. *Elektrische Messung.* Benutzt wurden zwei Quadrantelektrometer mit Spiegelablesung. Die Voltempfindlichkeit betrug bei beiden rund 2300 mm/Volt. Die Kapazitäten lagen zwischen 150 und 200 cm, doch konnte die Kapazität von E_1 nach Bedarf durch eine variable Zusatzkapazität vergrößert werden. Das jeweilige Mengenempfindlichkeitsverhältnis der beiden Elektrometer wurde durch einen Harmsschen Kondensator bestimmt.

7. *Herstellung der benutzten Gase.* Über Argon und Helium gilt das gleiche wie Teil I. Das Neon (als Mischung von 76,5 Volumprozenten Neon mit 23,5 Volumprozenten Helium) habe ich wieder von der Badischen Anilin- und Sodafabrik erhalten, wofür ich auch hier meinen verbindlichsten Dank, besonders Hrn. Dr. Hochheim, aussprechen möchte.

8. *Berechnungsformel* (vgl. Teil I, Absch. III). Es sei i_1 und J_1 die Elektronenmenge, welche beim Druck p_1 nach Durchlaufung des kürzeren bzw. längeren Weges w und W aufgefangen wird, und i_2 und J_2 möge die entsprechende Bedeutung für den Druck p_2 haben. Dann ist „a“, d. h. die wirksame Querschnittssumme aller Moleküle für 1 cm² und 1 mm Druck bei 0° C. in cm² gegeben durch die Gleichung:

$$„a“ = \frac{1}{(p_2 - p_1)(W - w)} \operatorname{lognat} \left(\frac{J_1}{i_1} \Big/ \frac{J_2}{i_2} \right),$$

worin $W - w$ die direkt gemessene Größe 1,48 cm besitzt.

III. Fehlerquellen und Kontrollmaßnahmen.

1. *Vereinfachte Messungsmethode.* Unter II, 1 ist bereits erwähnt, daß bei gleichzeitiger Benutzung von E_1 und E_2 die richtigen Werte von i und J auf *einmal* gefunden werden können. Diese Messungsart erfordert aber, wie ihre anfänglichen Abweichungen von den unmittelbaren Messungen ergaben, gewisse Vorsichtsmaßregeln.

Beispiel: Beschleunigende Spannung 4 Volt; Einstellung des Magnetstroms auf maximale Elektronenmenge gleich 0,64 Weber; 1,5/10000 mm Druck der Restgase; 15 Sekunden Belichtung bei Schwächung des Lichts durch zwei Schleier. Ausschläge in Millimeter.

Laufende Nr.	Gleichzeitig		J	i
	A_2 an E_2	A_1 an E_1	A_2 an E_2; A_1 an Erde	$(A_1 + A_2)$ an E_1
1	162	65	—	—
2	160	67	—	—
3	—	—	154	—
4	—	—	—	107
5	—	—	151	—
6	—	—	—	106
7	—	—	150	—
8	152	63	—	—
9	151	63	—	—

Die Versuche 3 bis 7 ergeben unmittelbar die gesuchten Werte, nämlich J als diejenige Elektronenmenge, welche bei Erdung von A_1 nach Durchlaufung des $^3/_4$ Kreises in A_2 aufgefangen wird, und i als diejenige Elektronenmenge, welche nach Durchlaufung des $^1/_2$-Kreises in dem Gesamtkäfig $(A_1 + A_2)$ aufgefangen wird; also im Mittel $J = 152$ mm, $i = 106{,}5$ mm. Diese Werte müssen noch auf die gleiche Elektrometerempfindlichkeit, z. B. auf E_1, umgerechnet werden:

$$J = 46 \text{ mm}, \quad i = 106{,}5 \text{ mm}, \quad J/i = 0{,}432.$$

Die Versuche 1, 2, 8, 9 ergeben für die in A_2 bzw. A_1 aufgefangenen Mengen 156 mm bzw. 64,5 mm. Der Wert 156 mm ergibt nun nicht unmittelbar J, wie schon daraus hervorgeht, daß er merklich größer ist als das J der Versuche 3, 5, 7, er muß vielmehr um einen kleinen Prozentsatz des A_1-Wertes verringert werden, nämlich auf 153 mm, da ein

kleiner Teil des A_2-Ausschlags auf Influenz durch A_1 beruht. Diese Prozentzahlen wurden durch direkte Messungen jedesmal bestimmt und bewegten sich zwischen 2 und 4 Proz. Außerdem müssen bei der Umrechnung auf die Empfindlichkeit von E_1 jetzt etwas andere Kapazitätsverhältnisse wie oben zugrunde gelegt werden. So erhält man zunächst $J = 47$ mm. Der Wert von i wird dann berechnet, indem der Ausschlag für A_1 zunächst etwas wegen der Influenzierung durch A_2 verringert und dann um $J = 47$ mm vermehrt wird. Als Endwerte ergeben sich schließlich:

$$J = 47 \text{ mm}, \quad i = 108 \text{ mm}, \quad J/i = 0{,}435.$$

Die Abweichung der beiden Werte für J/i liegt innerhalb der Versuchsfehler, wie durch eine Reihe ähnlicher Vergleichsmessungen festgestellt wurde. Es ist daher erlaubt, die Auffangekäfige A_1 und A_2 in Verbindung mit E_1 bzw. E_2 *gleichzeitig* zu benutzen und die wahren Werte von J und i nachträglich in der oben skizzierten Weise zu berechnen.

2. *Form und Lage der Geschwindigkeitsverteilungskurven.* Wie schon Teil I unter V, 8 auseinandergesetzt ist, genügt es nicht, für ein bestimmtes magnetisches Feld die zugehörigen J_1, i_1, J_2, i_2 festzustellen, auch dann nicht, wenn man die Maxima der Kurven als Vergleichswerte benutzt, wie stets nach Möglichkeit geschehen ist. Die Messung muß vielmehr auf die ganze Verteilungskurve, welche die aufgefangenen Elektronenmengen als Funktion des angelegten Magnetfeldes darstellt, ausgedehnt werden. Die bei der hier benutzten Methode auftretenden Erscheinungen, welche Korrektionen notwendig machen können, sind die beiden folgenden:

a) Die Maxima der J_1- und der i_1-Kurve bzw. der J_2- und i_2-Kurve liegen nicht bei der gleichen Magnetstromstärke. Dies tritt ein, wenn die Lage der Blende B_7 nicht genau dem durch B_1, B_3 und B_5 bedingten Kreise entspricht (vgl. Fig. 1). Die genaue Einstellung von B_7 ist hierbei mehr oder minder Glückssache, da aus anderen Gründen die mechanische Struktur des ganzen Meßkästchens möglichst einfach gehalten werden muß, und war bei einem Teil der Versuchsreihen nicht ganz gelungen. Die größten Abweichungen lagen zwischen 0,02 und 0,04 Weber bei Gesamtstromstärken von rund 0,40 bis 2,40 Weber. Die

Fehler erscheinen genügend berücksichtigt durch Mittelnahme zwischen den differierenden Stromstärken.

b) Die Maxima der J_2-Kurve und der i_2-Kurve verschieben sich bei der Gaseinfüllung etwas gegen die Maxima der J_1- bzw. i_1-Kurve. Diese Erscheinung tritt hauptsächlich dann auf, wenn der Wirkungsquerschnitt stark von der Elektronengeschwindigkeit abhängt, wie bei Argon für kleine Geschwindigkeiten. Über die Art der hierdurch bedingten Korrektur vgl. Teil I, Absch. V, 8.

Die durch a) und b) bedingten Einwirkungen sind übrigens in der Mehrzahl der Fälle, wie auch bei dem unten folgenden Beispiel, unmerklich, und überschreiten in keinem Fall $\pm$ 10 Proz. gegenüber denjenigen Werten, die man bei unmittelbarer Benutzung der für gleiches Magnetfeld geltenden, in möglichster Nähe der Kurvenmaxima gelegenen Messungen erhält.

3. *Sonstige Einflüsse.* Hierüber vgl. Teil I, Abschn. V, 1 bis 6, welcher im großen und ganzen auch hier gilt.

Zur Frage der Kontaktpotentialdifferenzen (Teil I; V, 3): Der ganze Meßkäfig besteht aus gleichmäßig behandeltem Messing bis auf die bestrahlte Zinkplatte. Letztere stört aber in keiner Weise, da die Elektronengeschwindigkeiten erst von B_1 an rechnen und durch die zugehörigen Magnetfelder selbst gemessen werden.

Zur Frage der Käfigaufladung (Teil I; V, 4): Die Käfigaufladungen wurden im allgemeinen unter $^1/_{20}$ Volt, auch in den äußersten Fällen unter $^1/_{10}$ Volt gehalten. Außerdem wurde mehrfach gezeigt, daß Verdoppelung und Halbierung der erhaltenen Aufladespannungen durch Verdoppelung und Halbierung der zugehörigen Belichtungszeiten nichts an den beobachteten Mengenverhältnissen änderte.

Zur Frage der falschen Elektronen (Teil I; V, 6): Große Mühe machte die Beseitigung der Elektronen, welche auf Nebenwegen von Z aus in die Auffangekäfige gelangen, da die Zahl der emittierten Elektronen gegenüber der Zahl der aufgefangenen Elektronen sehr groß ist, und da das Meßsystem der Gaszirkulation wegen keine völlig abschließenden Wände besitzen darf. Es gelang aber schließlich, diese Fehlerquelle durch systematische Untersuchung aller falschen Elektronenwege und durch Abfangung aller aus dem Z-Raume ganz nach außen gelangten Elektronen mittels eines dort befindlichen elektrischen

Hilfsfeldes ganz zu beseitigen, wie z. B. aus dem scharfen Kurvenverlauf der Fig. 3 hervorgeht.

Als Kontrolle des ganzen Meßverfahrens sei besonders noch auf die Anwendung verschiedenster Drucke und auf den Ersatz der Restgase von rund $^1/_{10000}$ mm Druck durch reinen Sauerstoff von ^{50}- bis $^{60}/_{10000}$ mm Druck in Abschnitt V hingewiesen.

IV. Messungsbeispiel.

Gas: Neon + Helium; beschleunigende Spannung: 4 Volt; gleichzeitige Benutzung beider Käfige.

a) $^{1,5}/_{10000}$ mm Druck der Restgase; Abschwächung des Lichtes durch drei Schleier; 15 Sekunden Belichtung; Gesamtdauer der Reihe 9 Minuten.

Weber / 100	A_1 an E_1	A_2 an E_2
0	1 mm	1 mm
62	99 „	113 „
60	51 „	40 „
62	93 „	105 „
64	84 „	95 „
62	92 „	103 „
62	91 „	101 „

b) $^{259}/_{10000}$ mm Druck nach Einführung von Neon + Helium; Abschwächung des Lichtes durch einen Schleier; 10 Sekunden Belichtung; Gesamtdauer der Reihe $8^1/_2$ Minute.

Weber / 100	A_1 an E_1	A_2 an E_2
62	147 mm	89 mm
62	146 „	98 „
60	83 „	36 „
62	145 „	88 „
64	130 „	78 „
62	144 „	87 „
0	1 „	1 „

c)[1] $^{1,0}/_{10000}$ mm Druck der Restgase nach *Wiederauspumpung*; Abschwächung des Lichtes durch drei Schleier; 15 Sekunden Belichtung.

$\frac{\text{Weber}}{100}$	A_1 an E_1	A_2 an E_2
62	99 mm	106 mm
62	98 „	105 „
62	96 „	103 „

Aus a) und b) berechnen sich unter Berücksichtigung der zugehörigen Empfindlichkeitsverhältnisse für den Magnetstrom von 0,62 Weber: $J_1 = 73$, $i_1 = 162$, $J_2 = 59$, $i_2 = 200$; $\frac{J_1}{i_1} \Big/ \frac{J_2}{i_2} = 1{,}53$; $p_2 - p_1 = {}^{258}/_{10000}$ mm und endlich „a" = 11,2 cm²/cm³ für die Elektronengeschwindigkeit von rund 3,5 Volt. (Die Differenz gegen 4 Volt erklärt sich durch das Kontaktpotential Zink/Messing.) Weitere Korrekturen sind, wie in den meisten Fällen, nicht notwendig, da die Zeichnung der Verteilungskurven keine der Erscheinungen unter III, 2 a) und b) ergibt.

Die übrigen Versuchsreihen verlaufen ähnlich. Die Drucke sind dabei möglichst so gewählt, daß der Wert von $\frac{J_1}{i_1} \Big/ \frac{J_2}{i_2}$ etwa zwischen 1,4 und 2,0 liegt.

V. Versuchsergebnisse.

Die gesamten Resultate sind als ⊙⊙ in den Kurven der Fig. 2 zusammengestellt. Die Werte für Argon und Helium sind hierbei direkt gefunden, die Werte für Neon sind berechnet aus den Werten der Mischung Ne + He durch entsprechende Anrechnung des auf die 23,5 Proz. He fallenden Betrages. Die Werte für besonders hohe Drucke sind durch einen Pfeil hervorgehoben, die Werte mit Sauerstoff als Ausgangsfüllung sind durch × markiert. Außerdem sind in die

1) c) ist nicht mitbenutzt; es ist hier nur aufgeführt, um zu zeigen, daß sich bei neuer Auspumpung die ursprünglichen stationären Verhältnisse nicht ohne weiteres wieder herstellen lassen, daß man also immer nur ein Vakuum mit der *darauffolgenden* Gasfüllung kombinieren darf.

Argon- und in die Heliumkurve die Absorptionswerte Hrn. H. F. Mayers[1]) als λ eingetragen. Die horizontalen Striche mit dem Buchstaben G sollen die gaskinetischen Querschnitte bezeichnen.[2])

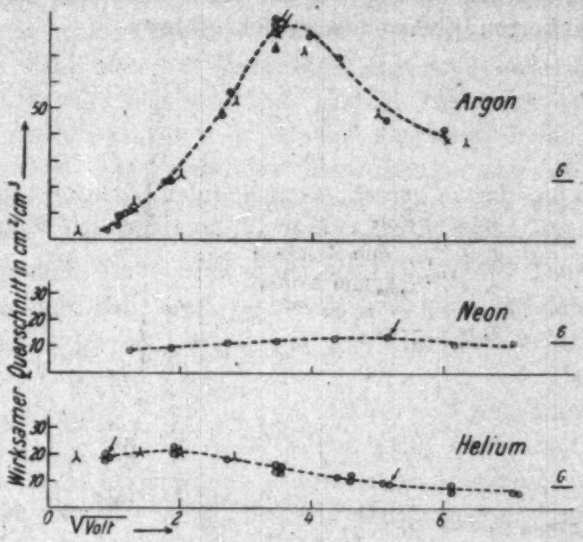


Fig. 2.

Zunächst sieht man, daß alle Kontrollpunkte völlig in die Kurven hineinfallen. Dies gilt sowohl von den drei Sauerstoffwerten, wie von den Werten für abnormen Druck. In letzterer Beziehung sei namentlich auf das Maximum der Argonkurve verwiesen, wo die obersten vier Punkte einer Mengenverminderung der Elektronen in dem $^3/_4$-Kreis auf $^1/_3$ bis $^1/_{270}$ entsprechen, ohne daß die gefundenen Werte irgendwelchen Gang zeigen. Auch die zugehörige Geschwindigkeitsverteilungskurve der Fig. 3 ändert sich nicht bei dem Übergang vom Druck der Restgase bis zu dem höchsten angewandten Argondruck, d. h.

1) H. F. Mayer, Ann. d. Phys. **64**. S. 468. 1921.

2) Wir benutzen hier die Angaben $Q_{korr.}$ aus Landolt und Börnsteins Tabellen (1912), welche auf die Molekularkräfte zwischen den Gasmolekülen und auf die Einzelheiten in der Verteilung der Bewegungsgröße längs des Geschwindigkeitsgefälles bei den Reibungsversuchen Rücksicht nehmen.

der geringe Elektronenbruchteil von $^1/_{270}$, welcher wirklich durch das Argon von $^{157}/_{10000}$ mm Druck hindurchgeht, ist in keiner Weise beeinflußt. Die nur am Fuß der Kurve sich ergebende Verbreiterung ist hierbei entsprechend der außerordentlich starken Absorption auf die Mitwirkung von Trägern und reflektierten Elektronen zurückzuführen.

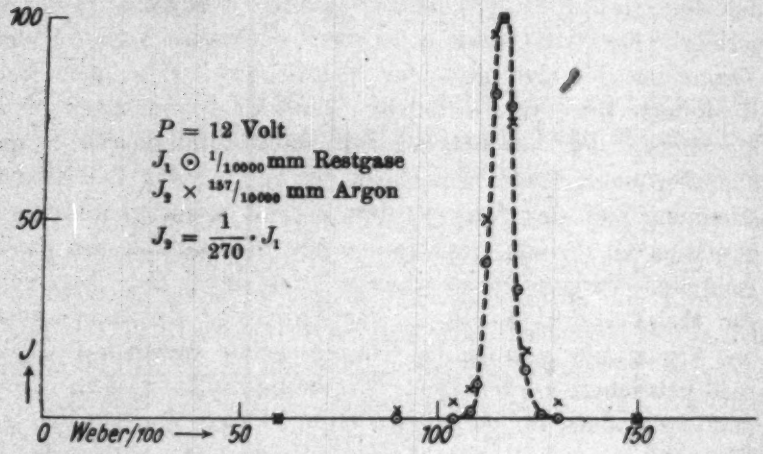


Fig. 8.

VI. Hauptergebnisse.

Die eigentlichen Resultate lassen sich in folgende Hauptsätze zusammenfassen, wobei bezüglich theoretischer Schlußfolgerungen auf Teil I, Abschn. VIII verwiesen sei.

1. Geht man von höheren Werten der Elektronengeschwindigkeit, z. B. 50 Volt, zu immer kleiner und kleineren Werten über, so steigt zuerst der Wirkungsquerschnitt, erreicht ein Maximum und sinkt dann wieder ab. Dies gilt für alle drei Gase, tritt aber bei Argon bei weitem am stärksten hervor, indem hier dem sehr hohen Maximum eine dem Nullwert sich nähernde Abnahme gegenübersteht. Dies bedeutet, daß ein Elektron kleinster Geschwindigkeit das Argonatom fast überall frei passieren kann, ohne absorbiert oder reflektiert zu werden und ohne eine für die benutzte Versuchsanordnung meßbare Änderung in Richtung oder Geschwindigkeit zu erleiden.

2. Der Vergleich mit dem absorbierenden Querschnitt (vgl. ⅄⅄ bei Argon und Helium) nach Hrn. H. F. Mayer zeigt, daß der Wirkungsquerschnitt und der absorbierende Querschnitt bei diesen kleinsten Geschwindigkeiten in dem ganzen Untersuchungsbereich einander gleich sind, was bekanntlich bei höheren Geschwindigkeiten durchaus nicht der Fall ist. Das Elektron wird also bei einem Zusammenstoß entweder völlig aus dem Strahle ausgeschieden, nämlich echt oder unecht absorbiert (reflektiert), oder es erleidet überhaupt keine für diese Versuchsanordnung merkliche Einwirkung, also auch keine Richtungs- oder Geschwindigkeitsänderung, von welch beiden die erstere sich bei höheren Strahlgeschwindigkeiten in ganz überwiegendem Maße bemerkbar machen würde. Die Übereinstimmung mit den Mayerschen Werten kann gleichzeitig in gewissem Grade als Bestätigung des hier gefundenen experimentellen Verlaufs selbst dienen. Ob dabei das Tieferliegen der Mayerschen Werte in der Nähe des Kurvenmaximums bei Argon, wie es auch bei Helium leicht angedeutet ist, als reell betrachtet werden kann, mag dahingestellt bleiben. Nimmt man wenigstens für Argon im Hinblick auf die sonstige gute Übereinstimmung Reellität der Differenz an, so würde dies eine merkliche Mitwirkung von Richtungs- und Geschwindigkeitsänderungen in diesem Gebiet bedeuten, was bei der Abnormität der Absorption durchaus denkbar erscheint.

3. Der Vergleich mit den gaskinetischen Querschnitten (vgl. die mit *G* bezeichneten Marken) zeigt bei den drei Gasen ein individuelles Verhalten.[1])

Danzig, im Dezember 1921.

---

1) Abweichend hiervon hatten die Herren Franck und Hertz (vgl. die Diskussion in der Physik. Zeitschr. 21. S. 576—578. 1920) für den absorbierenden und den gaskinetischen Querschnitt die gleiche Größenordnung erhalten. Zum Vergleich seien hier noch einmal alle bisher bekannten Verhältnisse des absorbierenden Querschnitts zum gaskinetischen Querschnitt für die damals in Frage stehenden Gase zusammengestellt, unter Umrechnung *aller Werte* auf $Q_{\text{korr.}}$ Als Elektronengeschwindigkeiten sind hierbei für H_2 die kleinsten vorkommenden Werte gewählt, da sonst Nr. 4 ausfallen würde, während für He der Vergleich für 6 Volt allgemein durchführbar ist. Für die Werte Nr. 5 ist dies übrigens ohne

Belang, da die Franck-Hertzschen Messungen die sonst allgemein gefundene Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit zwischen 2 und 10 Volt nicht zeigen.

Nr.	Beobachter	H_2 ($\leq$ 6 Volt)	He (= 6 Volt)
1	Lenard	3,6	—
2	Robinson	3,2	2,3
3	H. F. Mayer . . .	3,6	2,3
4	Ramsauer	3,4	2,5
5	Franck u. Hertz . .	1,2	0,7

1. Ann. d. Phys. 12. S. 741. 1903. 2. Ann. d. Phys. 31. S. 811. 1910 u. Physik. Zeitschr. 11. S. 12. 1910. 3. Ann. d. Phys. 64. S. 466 ff. 1921. 4. Teil I und obige Arbeit. 5. Verh. d. Deutsch. Phys. Gesellschaft 15. S. 377 f. 1913.

Da die Herren Franck und Hertz selbst — bei ihrem Hinweis auf den Widerspruch mit Hrn. Lenard und Hrn. Robinson — die Entscheidung der Frage durch „spätere genaue Messungen mit parallelen Strahlen" erwarten, so glaube ich, durch die hier vorliegende Methode, welche ja auf der Benutzung streng paralleler Strahlenbündel beruht, die Frage zugunsten der höheren Werte entschieden zu haben, sofern dies bei der ganz einwandfreien, auf parallelen Strahlenlauf zurückgehenden Durchführung von Nr. 1 und der guten Übereinstimmung von Nr. 1, 2, 3 noch nötig war.

(Eingegangen 22. Dezember 1921.)

Namenregister zum Jahrgang 1921.

A.

Alexandrow, W., Über das Verhalten der ruhenden Elektrizität im nicht-statischen (veränderlichen oder stationären) Gravitationsfelde **65**, 675.

Angerer, E. v. und R. Ladenburg, Experimentelle Beiträge zur Ausbreitung des Schalles in der freien Atmosphäre. (Hierzu Tafel II u. III) **66**, 293.

Arkadiew, W., Die Theorie des elektromagnetischen Feldes in ferromagnetischen Metallen und die Berechnungen von R. Gans. **65**, 643. — Erklärungen zu der Arbeit von R. Gans „Die Permeabilität des Nickels für kurze Hertzsche Wellen und die Messungen von Arkadiew“ **66**, 130.

Athanasiadis, G., Neue Methode zur Messung der Magnetisierungskoeffizienten der Flüssigkeiten **66**, 415.

B.

Baerwald, H., Quantitative Bestimmung der von Kanalstrahlen ausgelösten Elektronenmengen **65**, 167.

Bakker, G., Die thermodynamische Theorie der Kapillarität von van der Waals, die Theorie der Kapillarschicht von G. Bakker und die theoretische Isotherme von James Thomson **65**, 507.

Bartels, H., Beiträge zur quantitativen Kenntnis des Cäsiumspektrums **65**, 143.

Becker, A. und H. Holthusen, Über die Trägererzeugung hochfrequenter Wellenstrahlung in abgeschlossenen Gasräumen **64**, 625.

Bergholm, C., Der Temperaturkoeffizient der elektrischen Doppelbrechung in Flüssigkeiten. (2. Mitteilung.) **65**, 128.

Borelius, G., Einfluß von Inhomogenität auf die Messung der thermoelektrischen Effekte **66**, 73.

Borelius, G. und F. Gunneson, Messung von Thomsoneffekten bei niederen Temperaturen **65**, 520.

Bothe, W., Zur Molekulartheorie der Brechung, Reflexion, Zerstreuung und Extinktion **64**, 693.

Buchwald, E., Die Austrittswahrscheinlichkeit kolloidaler Teilchen und verwandte Begriffe **66**, 1.

Busch, H., Über die Erwärmung von Drähten in verdünnten Gasen durch den elektrischen Strom **64**, 401.

Byk, A., Das Theorem der übereinstimmenden Zustände und die Quantentheorie der Gase und Flüssigkeiten **66**, 15.

C.

Collo, J. B., Ein Sender elektrischer Wellen im Innern einer metallischen Hülle. (Mitgeteilt von R. Gans.) **65**, 41.

E.

Ehrenfest, P. und V. Trkal, Ableitung des Dissoziationsgleichgewichtes aus der Quantentheorie und darauf beruhende Berechnung der chemischen Konstanten **65**, 609.

Everling, E. und A. Wigand, Spannungsgefälle und vertikaler Leitungsstrom in der freien Atmosphäre, nach Messungen bei Hochfahrten im Freiballon **66**, 261.

Ewald, P. P., Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale **64**, 253.

F.

Frivold, O. E., Zur Theorie des Ferro- und Parámagnetismus **65**, 1.

Fröhlich, P., Die Gültigkeitsgrenze des geometrischen Gesetzes der Lichtbrechung **65**, 577.

Fuchs, R. und E. Madelung, Kompressibilitätsmessungen an festen Körpern **65**, 289.

G.

Gans, R., Die Permeabilität des Nickels für kurze Hertzsche Wellen und die Messungen von Arkadiew **64**, 250. — Dielektrizitätskonstante und elektrische Doppelbrechung **64**, 481. — Über die reversible magnetische Permeabilität. Bemerkung zu einer Arbeit des Herrn Fritz Ehrhardt **64**, 621. — Asymmetrie von Gasmolekeln. Ein Beitrag zur Bestimmung der molekularen Form **65**, 97. — Magnetisierung durch Rotation. Eine Kritik **65**, 124. — Magnetisierung durch Rotation. Bemerkung zur Antikritik von Karl F. Herzfeld **66**, 155. — Das elektrische Molekularfeld **66**, 396. — Bemerkung zu meiner Arbeit: „Das Verhalten Hertzscher Gitter“ **66**, 427. — Bemerkungen zu der Arbeit „Die Permeabilität des Nickels für schnelle elektrische Schwingungen“ von Richard Gans und Ramon G. Loyarte und die Priorität Arkadiews **66**, 429.

Gans, R. und R. G. Loyarte, Die Permeabilität des Nickels für schnelle elektrische Schwingungen. (Nach Messungen von Loyarte) **64**, 209.

Gehrcke, E., Symmetrische, miteinander gekoppelte Liniengruppen im Eisenspektrum. (Hierzu Tafel III) **65**, 640.

Gehrcke, E. und L. C. Glaser, Über die Feinstruktur von Bandenspektren **65**, 605.

Gehrcke, E. und E. Lau, Über die Balmerserie des Wasserstoffs. (Hierzu Tafel II) **65**, 564.

Geiss, W., Grundschwingung und Oberschwingungen einlagiger Spulen **64**, 377.

Gerold, E., Über die Dichte, das Brechungsverhältnis und die Dispersion des gasförmigen Stickstoffes bei seiner Siedetemperatur **65**, 82.

Glaser, L. C. und E. Gehrcke, Über die Feinstruktur von Bandenspektren **65**, 605.

Glocker, R. und M. Kaupp†, Atomstruktur und Streustrahlung **64**, 541.

Götze, R., Liniengruppen und innere Quanten **66**, 285.
Gróh, J. und G. v. Hevesy, Die Selbstdiffusion in festem Blei **65**, 216.
Grüneisen, E. und E. Merkel, Schallgeschwindigkeit in Luft und Wasserstoff von 0° C. und 1 Atm. **66**, 344.
Gunneson, F. und G. Borelius, Messung von Thomsoneffekten bei niederen Temperaturen **65**, 320.
Günther-Schulze, A., Die elektrolytische Ventilwirkung **65**, 223.

H.

Hahnemann, W. und H. Hecht, Entgegnung auf die Bemerkung von M. Wien zu unserer Arbeit: „Der mechanisch-akustische Aufbau eines Telephons" **64**, 671.
Hamburg, Physikal. Institut der Univ., Übernahme photometrischer Registrierungen **66**, 497.
Harms, F., Gekoppelte Schwingungssysteme mit Selbsterregung **66**, 25.
Hartmann, C. A., Über die Bestimmung des elektrischen Elementarquantums aus dem Schroteffekt **65**, 51.
Hecht, H. und W. Hahnemann, Entgegnung auf die Bemerkung von M. Wien zu unserer Arbeit: „Der mechanisch-akustische Aufbau eines Telephons" **64**, 671.
Herzfeld, K. F., Zur kinetischen Theorie des osmotischen Druckes **64**, 646. — Magnetisierung durch Rotation. Bemerkungen zur Kritik von R. Gans **65**, 735.
Hevesy, G. v. und J. Gróh, Die Selbstdiffusion in festem Blei **65**, 216.
Holthusen, H. und A. Becker, Über die Trägererzeugung hochfrequenter Wellenstrahlung in abgeschlossenen Gasräumen **64**, 625.

I.

Iwanow, K., Untersuchung der Dispersion im elektrischen Spektrum des Wassers im Intervall von 1240 bis 600 mm Wellenlänge **65**, 481.

J.

Jaeger, W. und H. v. Steinwehr, Die Wärmekapazität des Wassers zwischen 5° und 50° in internationalen Wattsekunden **64**, 305.
Jaffé, G., Zur Theorie der Vakuumentladung **64**, 733.

K.

Kämpf, F., Beitrag zur Kenntnis der Elektrizitätsleitung in festen, elektronisch schlecht leitenden Körpern. Versuche am Quecksilberjodid **66**, 463.
Kaupp†, M. und R. Glocker, Atomstruktur und Streustrahlung **64**, 541.
Kirn, M., Die Dispersion des Wasserstoffes im Ultraviolett **64**, 566.
Kretschmann, E., Über die Wirkung des Planckschen Oszillators auf die spektrale Energieverteilung des Strahlungsfeldes **65**, 310. — Das Rayleighsche Strahlungsgesetz und die Geschwindigkeitsverteilung der Leitungselektronen **65**, 720.
Krüger, T., Über die Ionisierungsarbeiten und die Dissoziationsarbeit des Wasserstoffs **64**, 288.
Kurze, B., Einiges zur Theorie der Elektrizitätsleitung in Flammengasen. (Gekürzte Leipziger Dissertation) **66**, 133.

L.

Ladenburg, R. und E. v. Angerer, Experimentelle Beiträge zur Ausbreitung des Schalles in der freien Atmosphäre. (Hierzu Tafel II u. III) **66**, 293.

Lau, E. und E. Gehrcke, Über die Balmerserie des Wasserstoffs **65**, 564.

Laue, M. v., Erwiderung auf Herrn Lenards Vorbemerkungen zur Solderschen Arbeit von 1801 **66**, 283.

Lehmann, O., Die Struktur tropfbar-flüssiger Mischkristalle **66**, 323.

Lenard, P., Zur Wasserfalltheorie der Gewitter **65**, 629.

Lilienfeld, J. E., Bemerkung zu Herrn G. Jaffés vorstehender Arbeit: „Zur Theorie der Vakuumentladung" **64**, 745.

Loyarte, G. und R. Gans, Die Permeabilität des Nickels für schnelle elektrische Schwingungen. (Nach Messungen von Loyarte) **64**, 209.

M.

Madelung, E. und R. Fuchs, Kompressibilitätsmessungen an festen Körpern **65**, 289.

March, A., Die Energieverteilung im kontinuierlichen Röntgenspektrum **65**, 449.

Marx, E., Bemerkung zu der Arbeit von P. Kurze: „Einiges zur Theorie der Elektrizitätsleitung in Flammengasen" **65**, 436. — Zur lichtelektrischen Theorie der Flammenleitung **65**, 657.

Mayer, H. F., Über das Verhalten von Molekülen gegenüber freien langsamen Elektronen **64**, 451.

Mecke, R., Über Zerstreuung und Beugung des Lichtes durch Nebel und Wolken **65**, 257.

Meißner, K. W., Die Bergmannserie von Cäsium **65**, 378.

Merkel, E. und E. Grüneisen, Schallgeschwindigkeit in Luft und Wasserstoff von 0° C. und 1 Atm. **66**, 344.

Meyer, E., Über die Beeinflussung des Funkenpotentials in Luft durch geringe Verunreinigungen **65**, 335.

Mie, G., Über die Abklingung der Lichtemission eines Atoms **66**, 237.

Minkowski, R., Untersuchungen über die magnetische Drehung der Polarisationsebene in nichtleuchtendem Na-Dampf. (Hierzu Tafel I) **66**, 206.

Mohorovičić, S., Die Rotverschiebung der Spektrallinien vom Standpunkt der Newtonschen Physik **66**, 227.

N.

Nasarischwily, A., Über eine neue Methode der Erzeugung elektromagnetischer ungedämpfter Schwingungen, welche in der Verwendung der elektrostatischen oder magnetischen Eigenschaften der Kathodenstrahlen zu schnellsten Stromunterbrechungen besteht **64**, 759.

P.

Pauli, H., Zur Theorie der Messungen mittels ungedämpfter elektrischer Schwingungen an zwei magnetisch gekoppelten Kreisen **65**, 274.

Planck, M., Absolute Entropie und chemische Konstante **66**, 365.

Pógany, B., Weitere Untersuchungen über den Faradayeffekt nicht ferromagnetischar Metalle **64**, 196.

R.

Ramsauer, C., Über den Wirkungsquerschnitt der Gasmoleküle gegenüber langsamen Elektronen 64, 513. — Die lichtelektrische Wirkung unterteilter Lichtquanten 64, 750. — Über den Wirkungsquerschnitt der Gasmoleküle gegenüber langsamen Elektronen. I. Fortsetzung 66, 546.

Ramsauer, C. und F. Wolf, Leuchtdauer der Spektrallinien im erlöschenden Bogen 66, 373.

Ray, S., Über zwei Schwierigkeiten bei der Erklärung der Photophorese als Radiometerwirkung 66, 71.

Reichenbächer, E., Das kugelsymmetrische Gravitationsfeld in einer elektrizitätsfreien Welt 64, 577.

Röntgen, W. C., Über die Elektrizitätsleitung in einigen Kristallen und über den Einfluß einer Bestrahlung darauf 64, 1.

Rücker, W., Neubestimmung des Verhältnisses der beiden spezifischen Wärmen von Wasserstoff durch Versuche mit der Behnschen Röhre und Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalents 65, 393.

Rumpf, E., Über die Ionisation in der Geißlerentladung 66, 50.

S.

Schmidt, F., Über die Dielektrizitätskonstanten der Phosphore und die absoluten Wellenlängen ihrer Dauererregungsverteilungen 64, 713.

Schmidt, G. C., Über Lumineszenz von festen Lösungen 64, 247.

Schottky, Bemerkungen zu der vorstehenden Arbeit (65, 51) 65, 79.

Schultz, A., Spektralanalytische Beobachtungen an den Kanal- und Kathodenstrahlen des positiven Spitzenstroms in Sauerstoff und Stickstoff 64, 367.

Seeliger, R. und D. Thaer, Die Bogen- und Funkenspektra der Alkalien, Erdalkalien und Erden (Hierzu Tafel I) 65, 423.

Seitz, W., Wärmeausdehnung und Kompressibilität von Flüssigkeiten bei tiefen Temperaturen. (III. Teil) 64, 661.

Sende, M. und H. Simon, Lichtelektrizität als Funktion des Gasgehaltes 65, 697.

Simon, H. und M. Sende, Lichtelektrizität als Funktion des Gasgehaltes 65, 697.

Soldner, J. (1801), Über die Ablenkung eines Lichtstrahls von seiner geradlinigen Bewegung durch die Attraktion eines Weltkörpers, an welchem er nahe vorbeigeht. Mit einer Vorbemerkung von P. Lenard 65, 593.

Sommerfeld, A., Über den Starkeffekt zweiter Ordnung 65, 36.

Steinwehr, H. v. und W. Jäger, Die Wärmekapazität des Wassers zwischen 5° und 50° in internationalen Wattsekunden 64, 305.

Steubing, W., Zur Kenntnis des Jodmoleküls und der Emission seines Bandenspektrums. (Hierzu Tafel I) 64, 673.

Stücklen, H., Über den Einfluß von Wasserdampf auf das Funkenpotential 65, 369.

T.

Thaer, D. und R. Seeliger, Die Bogen- und Funkenspektra der Alkalien, Erdalkalien und Erden. (Hierzu Tafel I) 65, 423.

Tomaschek, R., Über die Zinksulfidphosphore **65**, 189.

Trkal, V. und P. Ehrenfest, Ableitung des Dissoziationsgleichgewichtes aus der Quantentheorie und darauf beruhende Berechnung der chemischen Konstanten **65**, 609.

W.

Wagenschein, M., Experimentelle Untersuchung über das Mitschwingen einer Kugel in einer schwingenden Flüssigkeits- oder Gasmasse **65**, 461.

Weichmann, R., Ein Bandenabsorptionsspektrum des Wassers bei Wellenlängen von mehreren Dezimetern **66**, 501.

Wentzel, G., Funkenlinien im Röntgenspektrum **66**, 437.

Weyl, H., Feld und Materie **65**, 541.

Wien, W., Über Messungen der Leuchtdauer der Atome und die Dämpfung der Spektrallinien. II **66**, 229.

Wiegand, A., Die elektrische Leitfähigkeit in der freien Atmosphäre, nach Messungen bei Hochfahrten im Freiballon **66**, 81.

Wiegand, A. und E. Everling, Spannungsgefälle und vertikaler Leitungsstrom in der freien Atmosphäre, nach Messungen bei Hochfahrten im Freiballon **66**, 261.

Wolf, F. und C. Ramsauer, Leuchtdauer der Spektrallinien im erlöschenden Bogen **66**, 373.

Wwedensky, B., Über die Wirbelströme bei der spontanen Änderung der Magnetisierung **64**, 609. — Über die magnetische Viskosität in sehr dünnen Eisendrähten und ihre Abhängigkeit von der Magnetisierung und der Temperatur **66**, 110.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Arthur Pfeiffer, Wetzlar O

Werkstätten für Präzisionsmechanik und Optik, gegr. 1890.

Spezialfabrik von Luftpumpen zu Demonstrationen und für wissenschaftliche Zwecke.

Rotierende Quecksilber-Hochvakuum-Pumpen

System Pfeiffer, D. R. P.

Hochvakuum-Apparate zur Demonstration und zu wissenschaftlichen Untersuchungen.

Neukonstruktionen nach Angabe.

System Gaede, D. R. P. angemeldet

Vakuummeter n. Reiff, mit direkter Ablesung, D. R. P. angemeldet.

Geryk-Öl-Luftpumpen. D. R. P. **Rotierende Öl-Luftpumpen. D. R. P.**

Alle Arten von Luftpumpen:

Trockene rotierende Luftpumpen,

Trockene Schieberluftpumpen,

Quecksilberluftpumpen aller Systeme,

Kompressionsluftpumpen.

Eigene Spezial-Fabrikation von Funkeninduktoren von 4–1000 m/m Funkenlänge

Registriert

Fabrik-Marke

Induktoren mit Demonstrationsschaltung.

Alle Nebenapparate.

Kataloge auf Verlangen!